

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON OLEFIN-EISENCARBONYL-KOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
TITUS ANDREAS JENNY
von Wenslingen BL

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn

Zürich 1980
Zentralstelle der Studentenschaft

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON OLEFIN-EISENCARBONYL-KOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

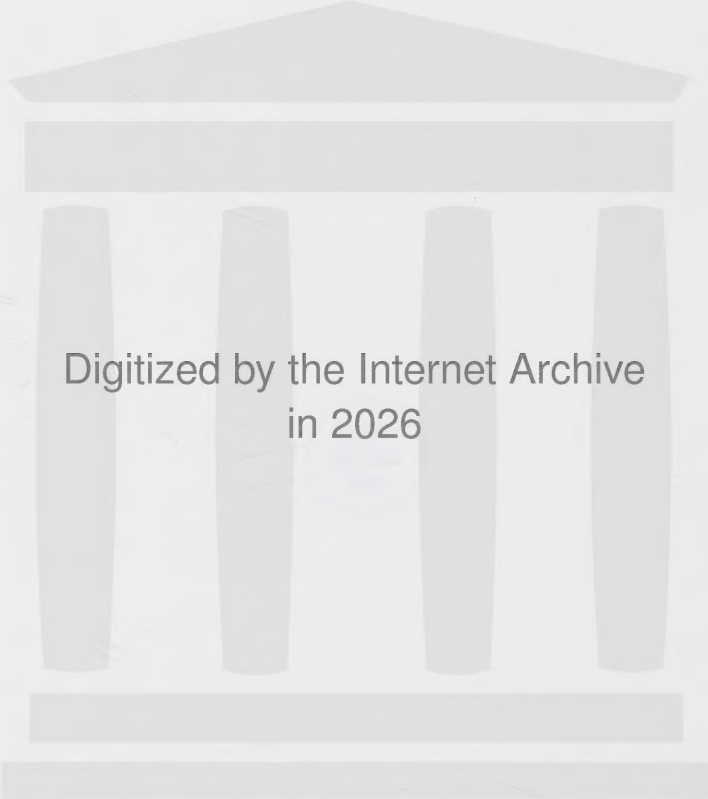
von
TITUS ANDREAS JENNY
von Wenslingen BL

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. W. von Philipsborn

Zürich 1980
Zentralstelle der Studentenschaft



Für Mirjam und Martin



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507213_0059

Viele Kollegen trugen durch wertvolle Diskussionen und Hilfe verschiedenster Art zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ihnen allen danke ich für die gute Zusammenarbeit !

Folgenden Personen möchte ich im besonderen meinen Dank aussprechen:

In erster Linie meinem Lehrer

Herrn Prof. W. von Philipsborn

der mir mit Geduld und Diskussionsbereitschaft bei der Ausführung meiner Arbeit zur Seite stand.

Herrn Dr. A. Schwenk von der Universität Tübingen für die Verwirklichung der ^{57}Fe - spektroskopischen Untersuchungen.

Herrn Dr. J. Bieri für die Strukturaufklärung eines spektroskopisch fast hoffnungslosen Falles.

Herrn H.P. Lüthy für die Hilfe bei der Ausführung der Hückel-rechnungen.

Dem Glasbläser Herrn B. Thüeler für stete Aufgeschlossenheit und Realisierung auch ausgefallener Ideen.

Herrn H.J. Stolz für fachkundige und präzise mechanische Arbeiten.

Meinem Freund P.A. Bütikofer danke ich herzlich für die grossartige Ausführung der Apparate- Zeichnungen.

Meiner Kollegin Susanne Zobl- Ruh für fruchtbare Zusammenarbeit.

Zu grossem Dank bin ich meiner Frau Elisabeth verpflichtet, welche nebst der sorgfältigen Reinschrift stets aufmunternde Worte fand, wenn es einmal "wieder nicht gegangen war".

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	9
2. Modelle zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse	13
2.1. Die 18- Elektronenregel	14
2.2. Das Dewar- Chatt Modell	20
2.3. MO- Theorie	21
2.4. Topologische Modelle	23
2.5. Neues Bindungsmodell für Tricarbonyl(Dien)eisen-Komplexe	24
3. Strukturelle Daten von Olefineisencarbonyl-Komplexen	28
3.1. Röntgen- Strukturanalyse	28
3.2. Kernresonanzspektroskopie	39
3.2.1. Protonierte Komplexe	39
3.2.2. (Butadien)tris(triphenylphosphin)ruthenium	43
3.2.3. Ligandreorientierung von Olefin-eisencarbonyl-Komplexen	44
3.2.4. ^{57}Fe - chemische Verschiebungen	48
3.2.5. $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{57}\text{Fe})$ - Kopplungen	51
4. Anwendung des asymmetrischen Strukturmodells zur Interpretation von ausgewählten Reaktionen an (Dien)tricarbonyleisen- Komplexen	55
4.1. Elektrophile Substitution: Friedel-Crafts Acylierung	55
4.2. Photochemische Insertion von Alkenen	60
4.3. Addition von Dienophilen	63
4.4. Liganddimerisierungen	64
5. Erläuterungen neuer theoretischer und experimenteller Daten	68
5.1. Hückelrechnungen	68
5.2. ^{13}C - Kernresonanzspektroskopie	70
5.3. ^{57}Fe - Kernresonanzspektroskopie	74
5.4. Kristallstrukturbestimmung von [Dicarbonyl(1-methyl-8-acetyl-2-oxo-3-ferrabicyclo[3.3.0.]octan-4-on)] ₂	87

6.	Experimenteller Teil	92
6.1	Messtechnik	92
6.2	Arbeiten unter Schutzgas	94
6.3	Herstellung der Substanzen	102
7.	Zusammenfassung	111
8.	Literaturverzeichnis	113

1. Einleitung

Seit der Einführung des Komplexbegriffes durch Werner [1] für Verbindungen, in welchen ein zentrales Atom (meist ein Metallion) von einer geordneten Ligandsphäre umgeben ist, hat die strukturelle und chemische Vielfalt dieser Substanzklasse eine ungeahnte Ausdehnung erfahren.

Dies ist nicht zuletzt auch auf die Entdeckung von Komplexen zurückzuführen, welche Metalle in Oxidationsstufen enthalten, die nicht als solvatisierte Teilchen in Lösungsmitteln wie z.B. Wasser stabil sind.

Besonderes Interesse kommt den elektronenreichen Uebergangsmetallkomplexen zu; damit sind Verbindungen gemeint, welche aus einem Uebergangsmetall in einer formal niedrigen Oxidationsstufe (+1, 0, -1 etc.) umgeben von geeigneten Liganden bestehen. Ihre Eigenschaften weichen zum Teil stark von denjenigen klassischer Komplexverbindungen ab, oft ist sogar die Klassifizierung als Molekül zutreffender. Zusammen mit einer durch die Oxidationsempfindlichkeit gegenüber der normalen Laboratmosphäre bedingten speziellen Arbeitstechnik haben diese weder klassisch anorganisch noch klassisch organischen Substanzen zur Geburt eines neuen chemischen Faches geführt: die Metallorganische Chemie. Natürlich lebt dieses Fach auch von Erkenntnissen und Beihilfen seiner beiden Paten, der Anorganischen und der Organischen Chemie.

Deutlich wird dies vor allem dann, wenn man die Aufmerksamkeit auf die Liganden richtet, welche durch Stabilisierung des Zentralatoms die Existenz des ganzen Gebildes erst ermöglichen. Unter der grossen Zahl von in Frage kommenden Molekülen ist Kohlenmonoxid der weitaus wichtigste Ligand. Die Gründe hierfür sind manigfaltig: neben der historischen ¹⁾ Sonderstellung sind es vor allem chemische Argumente wie Verfügbarkeit und Stabilität, welche CO vor andere Liganden mit ähnlichen stabi-

¹⁾ Die Entdeckung von Ni(CO)_4 durch Mond und Langer (1910) demonstrierte erstmals die Existenz von Uebergangsmetallen in der Oxidationsstufe (0) ausserhalb eines Metallgitters.

lisierenden Eigenschaften stellen, wie CS (in freier Form nicht bekannt), PF_3 (oxidationsempfindlich), P(OR)_3 (äusserst giftig) oder CNR (synthetisch nur indirekt zugänglich).

Auch die Eigenschaften der Komplexe entsprechen den chemischen Bedürfnissen wie: ausreichende Stabilität zur Lagerung, Reaktionsfreudigkeit unter spezifischen Bedingungen, mässige bis ausgezeichnete Löslichkeit in organischen Solventien und einfache Darstellung.

Von ähnlicher Bedeutung sind die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Olefine), insbesondere diejenigen mit delokalisierbaren π -Elektronen. Der häufigste Vertreter ist sicher Cyclopentadienyl (Cp) infolge der grossen Zahl von Ferrocenderivaten.

Wertvoll sind diese Verbindungen in dreierlei Hinsicht:

theoretisch:

Die Stabilisierung eines elektronenreichen Metallatoms durch einen bestimmten Liganden kann auch Rückwirkungen im Sinne einer Stabilisierung des Liganden durch das Metall haben.

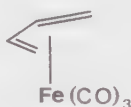
Aus den vielen dazu bekannten Beispielen sind die folgenden (Olefin)eisencarbonyl- Komplexe ausgewählt:



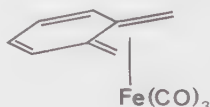
11



12



13



14

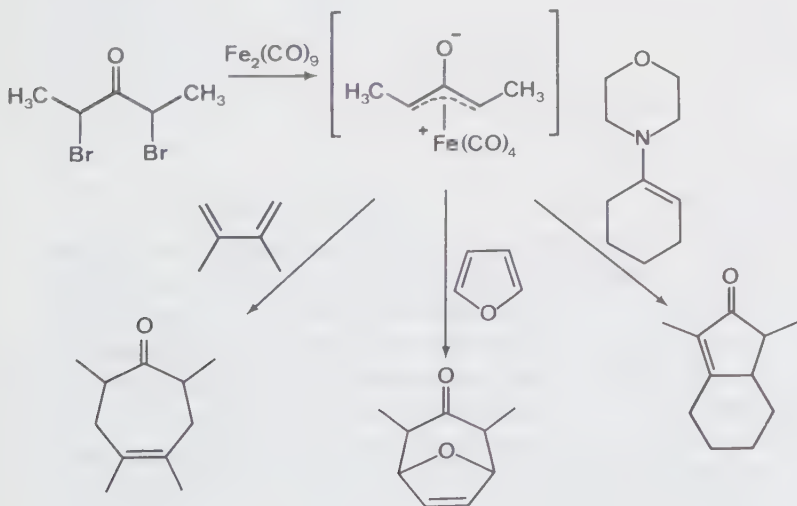
In allen aufgeführten Komplexen sind die Olefinliganden in freier Form höchstens kurzzeitig oder in isomeren Formen stabil. Cyclobutadien (11) dimerisiert schon bei -70° äusserst rasch, [2], Trimethylenmethan (12) wird als Triplett-Diradikal postuliert [3] und geht in freier Form eine Vielzahl von Reaktionen ein, 1,3-Butadien (13) liegt vorwiegend ¹⁾ in der stabileren

¹⁾ Der Anteil der um etwa 2.3 kcal/Mol energiereicheren s-cis-Form wird auf Grund von chemischen Argumenten mit 3-7% angegeben, die ebene Struktur jedoch aus sterischen Gründen in Frage gestellt [4].

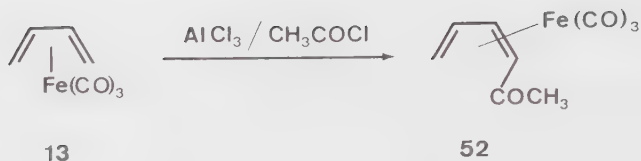
s-trans-Form vor [4], und o-Chinodimethan (14) polymerisiert in freier Form. Dennoch sind solche Moleküle via Metallkomplexierung spektroskopischen Untersuchungen zugänglich, da sich die Liganden chemisch bei tiefen Temperaturen vom Metall lösen lassen (Tieftemperatur- NMR, - IR, - UV) oder im Spektrometer durch Zersetzung des Komplexes direkt beobachten lassen (MS, ESCA). Andererseits können die Liganden in komplexierter Form untersucht werden, und dadurch Hinweise auf angeregte Zustände des freien Liganden erhalten werden [5].

synthetisch:

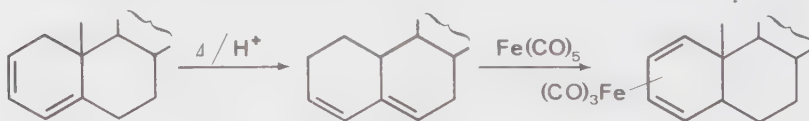
Synthetischen Wert können solche Verbindungen dann erlangen, wenn die kurzzeitig entstehenden Olefine als Bausteine (Synthons) in Reaktionen eingesetzt werden. Neben der häufig angeführten Cubansynthese aus Cyclobutadien [2] sind weitere Beispiele erwähnenswert: [6]



Die durch die Komplexierung oft stark veränderte Reaktivität kann neue synthetische Wege eröffnen. So polymerisiert 1,3-Butadien unter Friedel-Crafts Acylierungsbedingungen, während sich der Komplex (13) unter milden Bedingungen acylieren lässt [7]:



Schliesslich sind auch intramolekulare Reaktionen an Liganden bekannt, welche entweder bei der Komplexbildung ablaufen, oder am gebildeten Komplex ausgelöst werden können. Wichtig sind vor allem Doppelbindungsverschiebungen bei der Komplexbildung mit Eisencarbonyl, da oft andere Produkte als bei thermischen oder säureinduzierten Umlagerungen erhalten werden [8]:



katalytisch:

Langfristig liegt der Wert von metallorganischen Verbindungen sicher auf ihren potentiellen katalytischen Wirkungen. Allerdings sind aktive Formen von Katalysatoren oft instabil und daher erst in wenigen Fällen bekannt, während spektroskopische Untersuchungen einheitliche und wenigstens mässig stabile Verbindungen voraussetzen. Arbeiten an stabilen und somit katalytisch unwirksamen Komplexen sind jedoch dann sinnvoll, wenn daraus Erkenntnisse resultieren, welche sich auf instabilere Spezies übertragen lassen.

Ein wichtiges Ziel metallorganischer Forschung liegt deshalb in der Beschreibung der elektronischen Struktur, weil sich damit mechanistische Daten deuten und zumindest im Rahmen von Analogieschlüssen fruchtbare Voraussagen machen lassen [9].

2. Modelle zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse

Einen wichtigen Platz im Fachwissen eines Chemikers nehmen heute die weitgehend bekannten Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität organischer Moleküle ein. Ohne gute Kenntnis dieser Relationen wären keine Planung vielstufiger Synthesen oder Interpretationen von Abbaureaktionen möglich. In der metallorganischen Forschung liegt daher eine der wichtigsten Aufgaben im Auffinden der auch hier vorhandenen Beziehungen, um damit die Anwendbarkeit dieser speziellen Chemie zu erweitern.

Der ungleiche Stand der Kenntnisse ist einestells sicher dem verschiedenen Alter der beiden Gebiete zuzuschreiben: Kekulé begann schon 1865 mit der Strukturbeschreibung organischer Moleküle, während systematische Untersuchungen von Struktur und Eigenschaften metallorganischer Komplexe erst vor etwa 30 Jahren, nach der Entdeckung des Ferrocens, begonnen wurden.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Gebieten erschwert jedoch die Uebertragung von Erkenntnissen und stellt die theoretische Chemie vor neue Probleme:

Organische Moleküle weisen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, zeitlich unveränderte Kernruhelagen auf. Diese bestimmen zusammen mit der Elektronegativität der einzelnen Atome die räumliche Verteilung der Bindungselektronen und damit der Bindungsstärken oder der elektronischen Struktur, aus welcher sich die Reaktivität direkt ableiten lässt.

Demgegenüber gehören zeitlich veränderliche Kernpositionen bei metallorganischen Komplexen eher zur Regel. Elektronegativitäten lassen sich nur in gewissen Fällen ermitteln und unterliegen möglicherweise sogar in Verbindungen des gleichen Elements grösseren Schwankungen. Kernabstände sind höchstens ein Hinweis auf mögliche Verteilungen der Bindungselektronen ¹⁾

¹⁾ Ein deutliches Beispiel ist Tricarbonyl(trimethylenmethan)-eisen [10] (12):

	C _t	C _c	CO
Fe-C Abstand (pm) :	212.3	193.8	181.0
rel. Bindungsstärke:	0.30	0.06	0.31

und lassen lediglich Abschätzungen von Bindungsstärken zu, weil die in organischen Molekülen vorherrschende 2-Zentren- 2-Elektronenbindung hier nur eine unter vielen anderen ist.

Im Folgenden werden die bisher entwickelten Strukturbeschreibungen kurz vorgestellt und diskutiert, als Basis für das in dieser Arbeit entwickelte neue Strukturmodell für eine spezifische Klasse aus der Vielfalt von metallorganischen Verbindungen.

2.1 Die 18- Elektronenregel

Die Verwendung der Oktettregel bei der Strukturermittlung organischer Moleküle ist in der organischen Chemie derart selbstverständlich, dass Moleküle, welche sie verletzen, häufig a priori angezweifelt werden.

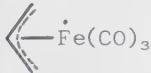
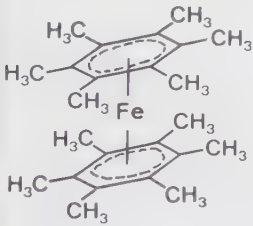
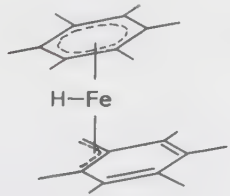
So stossen auch heute noch präzise Strukturvorstellungen für Verbindungen wie beispielsweise CH_5^+ oder gar die von Schwarz [11] vorgeschlagenen "Rokokostrukturen" für grössere Kohlenwasserstoffkationen (C_3H_7^+ , C_5H_9^+ etc.) auf verbreitete Skepsis.

Für die Erfassung der elektronenreichen Uebergangsmetallkomplexe existiert zwar entsprechend die 18- Elektronenregel ¹⁾ [12], doch sind hier die Ausnahmen derart häufig, dass ihr Wert oft unterschätzt wird. Die Anwendbarkeit der Regel kann allerdings deutlich erweitert werden, wenn der Besetzungsgrad der nichtbindenden Orbitale am Zentralatom berücksichtigt wird. [13]. Da diese Variable nur von der Elektronenkonfiguration des Uebergangsmetalls abhängt, kann für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Eisenkomplexe (hauptsächlich d^8 - Systeme mit besetzten nichtbindenden Orbitalen) strenge Gültigkeit der 18-Elektronenregel erwartet werden, d.h. Komplexe mit 16, 17 oder 20 Koordinationselektronen sind zwar bekannt, aber deut-

¹⁾ Gleiche Zählweise wie bei der Oktettregel, aber gesamthaft 18 Elektronen, entsprechend der längeren Periode zwischen zwei aufeinanderfolgenden Edelgasschalen.

lich instabiler als die entsprechenden 18-e Analogen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Von der 18- Elektronenregel abweichende Komplexe.

Beispiel	Anzahl Koordinationselektronen	Stabilität
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	16	spektroskopisch nachweisbar in einer Argonmatrix bei 20 K [14].
 $\text{Fe}(\text{CO})_3$	17	liegt in Spuren im Gleichgewicht mit seinem Dimeren (Fe-Fe Verknüpfung) vor [15].
	20	lagert um [16] in:
		

Um die grosse Vielfalt bisher bekannter elektronenreicher Eisenkomplexe ¹⁾ in übersichtlicher Weise in Klassen ordnen zu können (Tabelle 2), werden die verschiedenen Liganden entsprechend der Art ihrer Komplexierung jeweils in eine der folgenden Gruppen eingeteilt:

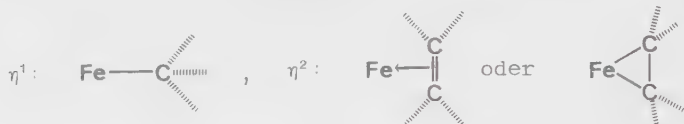
- a) Das koordinierte Ligandatom kann formal nur ein einzelnes Elektron zur Koordinationssphäre des Zentralatoms beisteuern.
- Solche Atome hängen oft in einer Kette zusammen und erscheinen so als mehrzählige Liganden. Sie werden nachfolgend mit η^n bezeichnet, wobei der hochgestellte Index ⁿ

¹⁾ vgl. Definition auf Seite 9.

die Kettenlänge der aufeinanderfolgend komplexierten Atome bezeichnet, und η die übliche Bedeutung hat ¹⁾).

- Beispiele: Olefinkohlenstoffe, Kohlenstoffradikale, Wasserstoff $H^\bullet$, andere Metallatome.

- Symbolisierung der Bindung ²⁾:



Für η^3 , η^4 etc. wird zur Verdeutlichung des ursprünglichen Charakters des Liganden folgende Schreibweise verwendet:



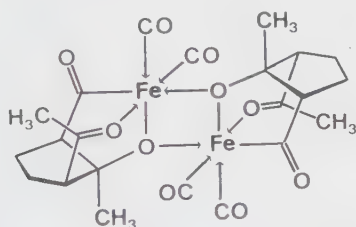
- b) Das koordinierte Ligandatome trägt mit einem Elektronenpaar zur Koordinationssphäre des Zentralatoms bei; nachfolgend generell mit L bezeichnet.

- Beispiele: Kohlenmonoxid, Triphenylphosphin, Pyridin, Halogenide, Carbene etc.

- Symbolisierung der Bindung³⁾: $Fe \leftarrow CO$

¹⁾ Das Symbol ' η ' oder der synonyme Begriff "hapto" wird in der metallorganischen Nomenklatur zur Kennzeichnung komplexgebundener Olefin- Kohlenstoffatome verwendet. Die in dieser Arbeit gegenüber der IUPAC- Nomenklatur [17] erweiterte Verwendung des Begriffs hebt jedoch nur die Sonderstellung dieses Kohlenstofftyps gegenüber anderen, elektronisch vergleichbaren Liganden auf.

- c) Das koordinierte Ligandatome verfügt über 3 Elektronen. Möglicherweise ist das Stickoxidradikal $\text{NO}^\bullet$ der einzige stabile Vertreter ⁴⁾ dieser Gruppe, obwohl formal ein Alkoxyradikal $\text{RO}^\bullet$ ebenfalls mit insgesamt 3 Elektronen zur Koordinationssphäre beitragen kann. Möglicherweise kommt aber die Beschreibung als Alkoholat $\text{RO}^- - \text{M}^+$ der effektiven Ladungsverteilung näher. In allen bisher bekannten Fällen treten RO^- oder $\text{RO}^\bullet$ Liganden als Brückenbildner auf, wie im folgenden Beispiel [18]:

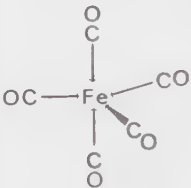
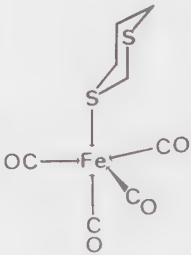
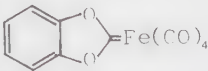
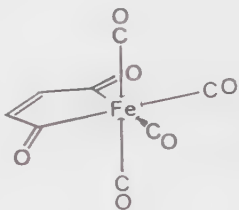
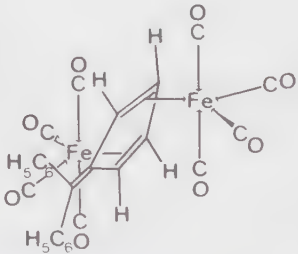
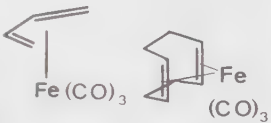
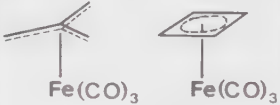
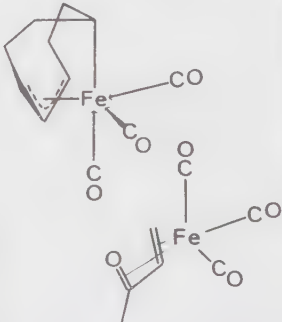
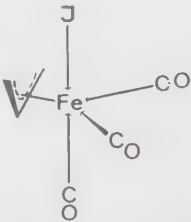
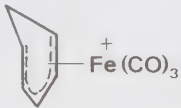


19

Da in dieser Arbeit auf mehrkernige Komplexe weiter nicht eingegangen wird, erübrigt sich eine detaillierte Diskussion der brückenbildenden Liganden, obwohl die Basis dazu durch die oben eingeführten Gruppen bereits besteht.

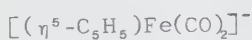
-
- ²⁾ Eine konsequente und klare Darstellung der Bindungsverhältnisse fehlt bisher in der Literatur.
 - ³⁾ Formal entspricht diese Bindung einer Metall-Ligand Doppelbindung.
 - ⁴⁾ Auf spezielle Symbole wird daher verzichtet.

Tabelle 2. Einteilung der Eisenkomplexe in niedrigen

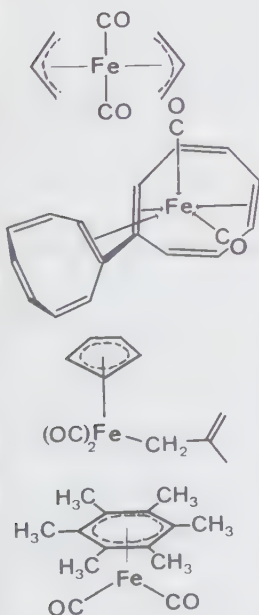
	$\text{Fe}^{2-}\text{L}_4: [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ $\eta\text{Fe}^{2-}\text{L}_4: [\text{HFe}(\text{CO})_4]^{-}$	
FeL_5   	$\eta_2\text{FeL}_4$  	$\eta_4\text{FeL}_3$   
$\eta\text{Fe}^+\text{L}_5:$ $[\text{HFe}(\text{CO})_5]^+$	$\eta_3\text{Fe}^+\text{L}_4:$ 	$\eta_5\text{Fe}^+\text{L}_3:$ 

Oxidationsstufen (mit Beispielen)

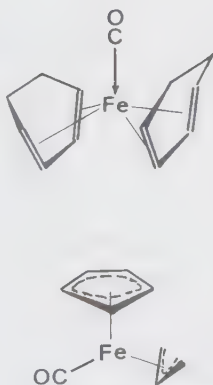
$\eta_5\text{Fe}^-\text{L}_2$:



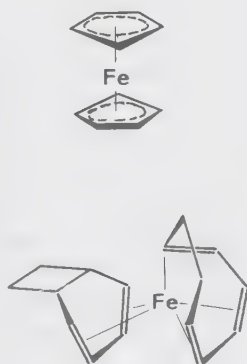
$\eta_6\text{FeL}_2$



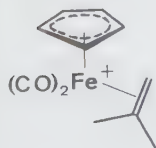
$\eta_8\text{FeL}$



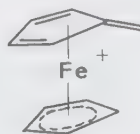
$\eta_{10}\text{Fe}$



$\eta_7\text{Fe}^+\text{L}_2$:



$\eta_{11}\text{Fe}^+$:



2.2. Das Dewar- Chatt Modell

Die Sonderstellung der Olefin- Liganden hat in erster Linie eine chemische Ursache: die oft überraschende Stabilität von Übergangsmetall- Olefinkomplexen. Sie führte auch dazu, dass einige von ihnen schon früh entdeckt wurden, lange bevor die Sonderstellung und die Wichtigkeit dieser neuen Verbindungsklasse erkannt wurde.

Das auch heute noch am häufigsten verwendete Bindungsmodell stützt sich denn auch auf ein von Dewar [19] entwickeltes einfaches Modell, welches ursprünglich zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in Silber(I)- Olefinkomplexen diente.

Es wurde von Chatt und Duncanson [20] auf Platin(II)- Komplexe ausgedehnt und gleichzeitig zu einem MO- Modell erweitert, welches auf der Basis von Symmetriebetrachtungen mit Argumenten der Störungsrechnung arbeitet.

Es eignet sich am ehesten zur Behandlung von schwachen Olefin-Metall Wechselwirkungen, wird aber dennoch immer wieder zur Deutung experimenteller Befunde in Komplexen mit starken Olefin-Metallwechselwirkungen (z.B. Olefineisencarbonyl- Komplexe) herangezogen. Für zuverlässige Voraussagen genügt das Modell aber nicht.

Es ist auch unmöglich, aus Röntgenstrukturdaten den Anteil der σ - Donorbindung vom Liganden zum Metall und der π - Akzeptorbindung vom Metall zum Liganden zu ermitteln, weil ein beobachteter Kernabstand höchstens über die Summe der beiden Bindungsstärken Auskunft gibt.

Andere beobachtbare Größen wie beispielsweise die CO- Streckschwingung im IR- Bereich liefern mehr Information, doch erlauben auch diese Daten nur qualitative Vergleiche innerhalb einer Substanzklasse.

Dennoch scheint das Konzept von Hin- und Rückbindung grundsätzlich richtig zu sein, wenn auch die elektronischen Verhältnisse nicht so anschaulich sind, wie sie das Modell suggeriert.

2.3. MO- Theorie

Um vollständige und aussagekräftige Informationen über die elektronische Struktur von Uebergangsmetallkomplexen zu erhalten, wurden schon viele Molekül- Orbital- Berechnungen ausgeführt. Die Aussagekraft und damit der Wert jeder Rechnung hängt jedoch entscheidend davon ab, ob die Resultate durch Vergleich mit einer observablen Grösse des berechneten Moleküls verifiziert werden können.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten bisher durchgeführten Berechnungen. Stellvertretend für Resultate sind die berechneten Ladungen auf dem Zentralatom aufgeführt. Als geeignete physikalische Methode zur experimentellen Ermittlung dieser Ladungen wurde vor allem bei Eisenkomplexen bisher die Mössbauerspektroskopie angesehen [24].

Die Berechnung von "Teil"- Komplexen, welche erst in einem zweiten, als Störung eingeführten Schritt durch Hinzufügen eines weiteren Liganden vervollständigt werden, stellt einen alternativen Weg dar. Der Vorteil liegt darin, dass hier mit relativen Einflüssen gearbeitet werden kann und die Resultate leicht auf gleichartige Komplexe übertragbar sind.

Hoffmann et al.[29] berechnen eine grosse Anzahl von Metall- $(CO)_n$ - Fragmenten, wobei n ausgehend von 6 schrittweise auf 3 erniedrigt wird. Die bevorzugte, d.h. energetisch günstigste Anordnung hängt jeweils von der Elektronenkonfiguration des Metalls ab. Für die d^8 - Konfiguration von Eisen in $Fe(CO)_5$ (1) wird eine trigonalbipyramidale Struktur ermittelt. Eine tetragonale Anordnung mit einem Winkel von 105° zwischen den basalen und dem apikalen Liganden liegt energetisch allerdings nur geringfügig höher.

Obwohl diese Berechnungsart keine detaillierten Resultate ergibt, kommen die Autoren zu einer interessanten Schlussfolgerung bei der Behandlung des $Fe(CO)_3$ - Fragments:

Der pyramidale Charakter der $Fe(CO)_3$ - Gruppe verstärkt sich mit zunehmender π - Akzeptorfähigkeit des zusätzlichen Liganden (A bzw. D), d.h. der Winkel zwischen den CO- Liganden sollte kleiner werden (Figur 1).

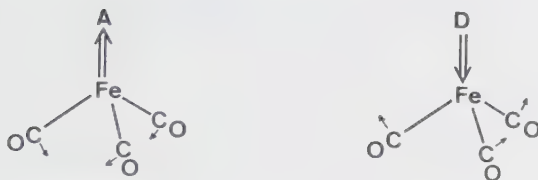
Tabelle 3. MO - Rechnungen

Komplex	Methode	Resultate	Ref.
Ferrocen	LCAO-MO SCF	Berechnung der ersten Ionisationspotentiale Ladung auf Fe: +1.23 [21]	
Ferrocen	extended Hückel	Ladung auf Fe: +1.02 [22]	
Ferrocen	extended Hückel	Ladung auf Fe: +0.76 ¹⁾ , +0.46 ²⁾ [23]	
Ferrocen	SCF ab initio	Ladung auf Fe: +1.39 [24]	
Ferricinium-Ion	SCF ab initio	Ladung auf Fe: +1.46 Korrelation mit Mössbauer I.S. [24]	
(Butadien)-Fe(CO) ₃	SCF ³⁾	Ladung auf Fe: -0.45 [5]	
(Butadien)-Fe(CO) ₃	SCF ab initio ³⁾	Ladung auf Fe: +1.41 Ladung auf Butadien: -0.88 [25]	
(Cyclobutadien)- Fe(CO) ₃	SCF ab initio	Ladung auf Fe: +1.31 Ladung auf Cyclo- butadien: -0.86 [26]	
(Trimethylen- methan)-Fe(CO) ₃	CNDO/2	Geometrie des C ₄ H ₄ - Liganden Ladung auf Fe: +0.67 [10]	
(Trimethylen- methan)-Fe(CO) ₃	extended Hückel	Abschätzung der Rotationsbarriere [27]	
(Pentadienyl)- Fe(CO) ₃ ⁺	extended Hückel	Abschätzung der Rotationsbarriere [27]	

¹⁾ Wolfsberg-Helmholz Approximation

²⁾ modifizierter Wolfsberg-Helmholz Ausdruck

³⁾ Strukturbasis: Röntgenstrukturanalyse von Mills & Robinson

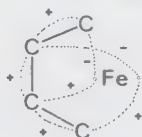


Figur 1

2.4. Topologische Modelle

Zur Erklärung der spezifischen Strukturen von (Olefin)eisen-carbonyl- Komplexen verbindet Mingos [13] die Methode von Hoffmann [29] (Verwendung von Metallcarbonyl- Fragmenten) mit Hückelrechnungen.

In $(\eta^4\text{-Dien})\text{-Fe(CO)}_3$ - Komplexen beispielsweise wird das Fe(CO)_3 - Fragment, welchem zwei orthogonale, je einfach besetzte π - Orbitale zugeordnet werden, mit einem Dien, welches vier p- Orbitale aufweist, kombiniert. Das daraus gebildete 6- Elektronensystem besteht aus einem dreidimensionalen aromatischen Netzwerk:



Figur 2

Die beiden Orbitale am Eisen sind durch zwei getrennte Punkte markiert. Ein Plus symbolisiert positive Ueberlappung, ein Minus negative Ueberlappung bzw. Phasenumkehr.

Erkennbar sind zwei 4- Elektronen Möbius- Ringe, wobei die zentrale Bindung des Diens an beiden Ringen beteiligt ist.

Die Hückelrechnung ergibt gleiche Bindungslängen (141.3 pm) für alle drei C,C- Abstände. Wird die unterschiedliche Elektro- negativität von Fe und C berücksichtigt, verkürzt sich die zen- trale C,C- Bindung sogar noch ein wenig.

Der wesentliche Unterschied dieses Modells gegenüber dem Dewar- Chatt- Modell besteht darin, dass der Olefinligand hier haupt- sächlich als π - Akzeptor behandelt wird.

Geeignete Erweiterungen des Modells erlauben die Erklärung ei- ner grossen Zahl verschiedenster Komplexe und Reaktionen. An- schaulichen Wert besitzen die aus dem Modell abgeleiteten VB- Grenzstrukturen [30]:



Figur 3

Einen ganz anderen Weg beschreitet Wade [31], welcher das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - Fragment mit einem $\text{B}-\text{H}$ - Bruchstück aus einer Boran- verbindung vergleicht.

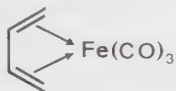
Hoffmann et al. [29] schreiben nämlich im Gegensatz zu Mingos [13] dem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - Fragment drei freie Orbitale, besetzt durch zwei Elektronen, zu.

Mit Hilfe der Boran- Strukturtypen (closo-, nido- und arachno-) kann Wade [31] auch die Geometrie von Uebergangsmetall- Komple- xen reproduzieren.

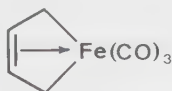
2.5. Neues Bindungsmodell für Tricarbonyl(Dien)eisen- Komplexe

Seit der Entdeckung von (Butadien)-tricarbonyleisen (13) im Jahre 1930 ist die Strukturbeschreibung dieser Verbindung Gegen- stand vieler Kontroversen. Mit dem "vorläufigen Sieg" der spek- troskopischen Argumente [32], welche Struktur A klar bevorzugen,

sind sie aber nicht beigelegt, weil sich Struktur B zur Erklärung der Reaktivität nach wie vor besser eignet.



A



B

Ein "vorläufiger Sieg" deshalb, weil die Grundlagen, auf welchen die spektroskopischen Argumente ruhen, keineswegs sicher sind:

Die Umwandlung einer idealen trigonalen Bipyramide in eine regelmässige tetragonale Pyramide (und umgekehrt) erfordert nur geringe geometrische Änderungen der Ligandanordnung:



Diesem Umstand wurde denn auch lange Zeit die stereochemische Flexibilität fünffach koordinierter Verbindungen (z.B. PX_5) allein zugeschrieben.

Dennoch unterscheiden sich die beiden regelmässigen Anordnungen genügend, um beispielsweise durch Röntgenstrukturdaten eindeutig unterscheidbar zu sein.

Schwierig wird die Entscheidung bei nichtidealen, verzerrten Anordnungen. Diese können durch Packungseffekte im festen Zustand, oder durch zu kleine bzw. zu grosse Koordinationsabstände in zwei- und mehrzähligen Liganden verursacht sein.

Zu beachten sind auch Einflüsse des Zentralatoms, da die Hybridisierung der an Bindungen beteiligten Orbitale, bei Koordination elektronisch verschiedener Liganden, keineswegs eine der beiden idealen Strukturen (TBP oder TP) annehmen muss.

Aus dieser Sicht ist es zumindest voreilig, einem Komplex wie (Butadien)tricarbyloisen eine tetragonal-pyramidale Struktur

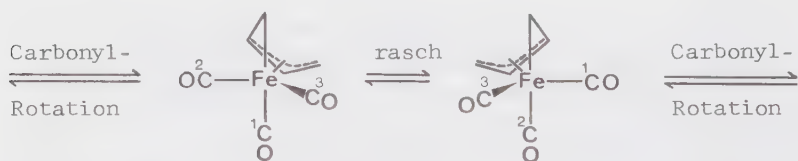
zuzuschreiben, zumal er diese auf den ersten Blick ebensowenig erfüllt wie eine trigonal- bipyramidale.

Es ist a priori nicht auszuschliessen, dass der in Lösung nachgewiesenermassen flexible Komplex im festen Zustand immer noch eine begrenzte Flexibilität besitzt.

Andererseits muss die bei jeder genauen Röntgenstrukturanalyse gefundene Abweichung von der erwarteten Symmetrie ¹⁾ nicht durch Packungseffekte allein verursacht sein, nur weil in Lösung bei tieferer Temperatur (< 200 K) ebendiese Symmetrie beobachtet wird [32].

Die Beschreibung von (Butadien)-tricarbylleisen (13) als eine fluktuierende Verbindung mit mehreren Aktivierungs- Barrieren von unterschiedlicher Grösse stösst bei genauem Prüfen aller Daten auf keinen Widerspruch, im Gegenteil: verschiedene oft nur am Rand erwähnte "Unerklärlichkeiten" finden so eine einfache Deutung.

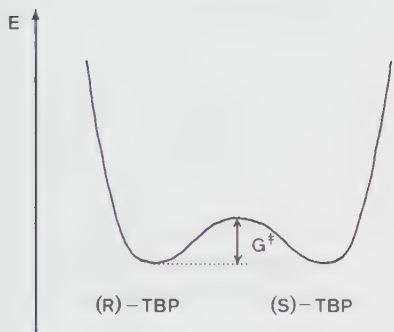
Entscheidend ist die Annahme von zwei enantiomeren, rasch racemisierenden Grundstrukturen mit asymmetrisch koordiniertem "Dien":



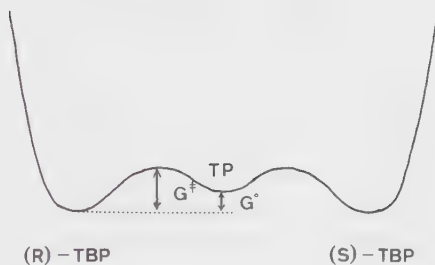
Figur 4

Es wird hier offengelassen, ob die spektroskopisch gefundene symmetrische Struktur durch Mittelung zwischen den asymmetrischen Grenzstrukturen entsteht (Fig. 5), oder als dritte, energetisch wenig höher liegende Struktur mit einer endlichen Lebensdauer existiert (Fig. 6).

¹⁾ Die scheinbare Symmetrie in der frühen Röntgenstrukturanalyse von Mills & Robinson [28] hat kein Gewicht, da die Genauigkeit etwa eine Grössenordnung unter dem heute üblichen Standard liegt.



Figur 5



Figur 6

Eine wichtige Folge der konsequenten Anwendung dieses asymmetrischen Strukturmodells ist die Relativierung der bisherigen Unterscheidung von (η^4 -Dien)-Komplexen und (η^1, η^3 - σ , π -Allyl)-Komplexen.

Die beiden noch verbleibenden Unterschiede sind:

- (η^4 -Dien)-Komplexe sind resonanzstabilisiert.
- (η^1, η^3 - σ, π -allyl)-Komplexe gewinnen eine gewisse Stabilität durch eine verbesserte sterische Anpassung an die geometrisch idealen Koordinationsrichtungen des Zentralatoms. (Vergrößerung des Abstandes zwischen Allylteil und σ -gebundenem Kohlenstoffatom).

Versuche, diese Struktur spektroskopisch direkt nachzuweisen, sind bisher erfolglos geblieben ²⁾. In den folgenden Abschnitten wird daher versucht, diesen Mangel durch indirekte Beweise einigermaßen auszugleichen.

²⁾ vgl. Diskussion in Kap. 3.2. und 5.2.

3. Strukturelle Daten von Olefineisencarbonyl- Komplexen

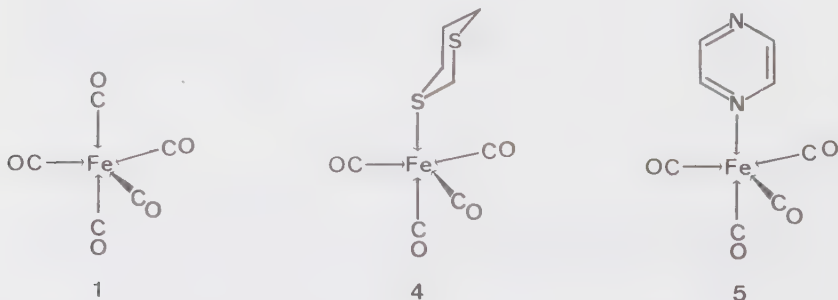
3.1. Röntgen- Strukturanalyse

Von den verschiedenen physikalischen Methoden trägt die Röntgen-diffraktion an Einkristallen nach wie vor am meisten zur Strukturaufklärung von metallorganischen Komplexen bei, da sie klare Informationen über das "Skelett", d.h. die Koordinaten der Atomkerne einer Verbindung, liefert. Auf diesem "Skelett" baut die Struktur der "Muskulatur", d.h. die Verteilung der Bindungselektronen auf, welche sich hauptsächlich auf die Daten verschiedener spektroskopischer Methoden stützt.

Um eine gewisse Uebersichtlichkeit zu wahren, werden die Daten nach den Verbindungsklassen aus Tabelle 2 geordnet diskutiert.

FeL₅:

Alle Komplexe des Typs FeL₅ besitzen eine trigonalbipyramidale (TBP) Struktur, schwache π -Akzeptorliganden bevorzugen stets apikale Positionen, z.B. 1,3-Dithian (4) [33] oder Pyrazin (5) [34].



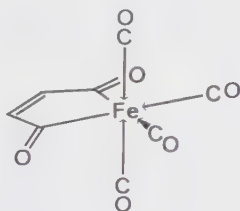
Abweichungen von der idealen Anordnung werden jedoch schon beim einfachsten Vertreter, Fe(CO)₅ (1), gefunden [35].

Während die Abweichung der axialen Positionen sowie die Auslenkung der equatorialen Liganden aus der Ebene gering ist, (0 - 3°) weicht die Verteilung der equatorialen Liganden in der Ebene deutlich (bis zu 9°) vom Idealwert (120°) ab. Bemerkenswert ist

auch der Umstand, dass in allen Carbonylkomplexen die drei Atome Fe, C und O in der Gruppe Fe—C=O nie auf einer Linie liegen. Die Abweichung vom erwarteten Wert ist in den meisten Fällen jedoch gering (Mittelwert ca. 5°), doch sind Abweichungen von bis zu 15° [35] bekannt.

$(\eta)^2\text{FeL}_4$:

Oktaedrische Struktur wird bei (η^1, η^1) - Koordination gefunden, z.B. in Tetracarbonyl[ferra-cyclopenten(3)-dion(2,5)] (6) [36].

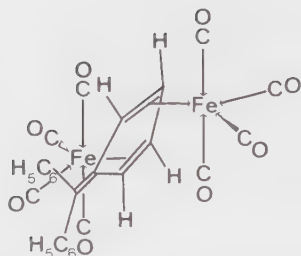


6

TBP- Anordnung liegt bei (η^2) - Liganden vor, wobei der Olefinligand stets eine equatoriale Stellung einnimmt und die Doppelbindung möglichst ¹⁾ in der equatorialen Ebene liegt.

Die Olefinkohlenstoffe sind gegenüber des im freien Liganden ebenen sp^2 - Hybrids pyramidal verzerrt, so dass die Substituenten wie in Komplex (9) angedeutet, bis zu 18° aus der Doppelbindungsebene auf die dem Metall abgewandte Seite ragen [37].

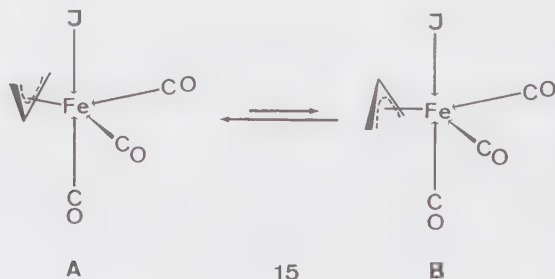
¹⁾ Bei Tetracarbonyl(fumarsäure)eisen ist der Ligand deutlich (17°) aus der Ebene gedreht, der Effekt wird aber eindeutig durch intermolekulare Wasserstoffbrücken im Kristallgitter verursacht [41], weil von den drei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Einheitszelle nur zwei diese Verdrehungen zeigen.



9

Der Winkel zwischen den beiden equatorialen CO- Liganden weicht deutlich vom Idealwert (120°) ab und beträgt in vielen Beispielen 110° [37] [38] [39] [40].

Auch $(\eta^3\text{FeL}_4)^+$ - Komplexe besitzen trigonalbipyramidale Struktur, wobei der Allylligand wiederum eine equatoriale Position einnimmt und die aus den drei Olefinkohlenstoffen gebildete Ebene deutlich gegen die Hauptachse der trigonalen Bipyramide geneigt ist. Bemerkenswert ist der aufgeweitete Valenzwinkel am zentralen Allylkohlenstoff ($124 - 131^\circ$)[42][43][44].

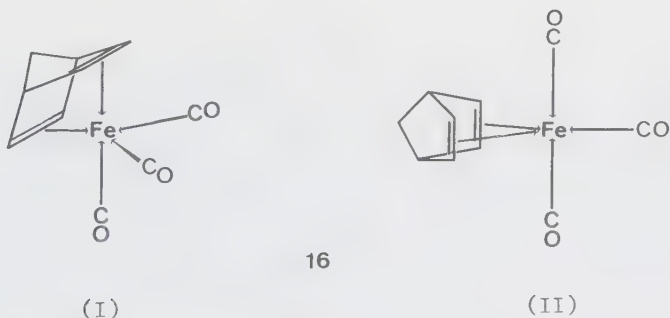


Ist ein CO- Ligand beispielsweise durch einen Jodid- Liganden ersetzt, (15) so besetzt dieser entsprechend der geringeren π - Akzeptoreigenschaften eine apikale Position. Damit kann der Allylligand zwei unterschiedliche Stellungen (A) und (B) einnehmen, welche in Lösung langsam ineinander übergehen, im

Kristallgitter jedoch stabil sind und auch getrennt vermessen worden sind [44].

$(\eta)^4\text{FeL}_3$:

Leider wurde bisher an keinem Komplex mit zwei Doppelbindungs-
liganden ($\eta^2\eta^2\text{FeL}_3$) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.
So steht vorläufig noch die Frage offen, ob bei Liganden wie
Norbornadien (16) oder 1,5-Cyclooctadien (17) die beiden Dop-
pelbindungen je eine equatoriale und eine axiale (I), oder zwei
equatoriale (II) Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen,
wobei im letzteren Fall die Doppelbindungen senkrecht zur sonst
bevorzugten Lage stehen würden:

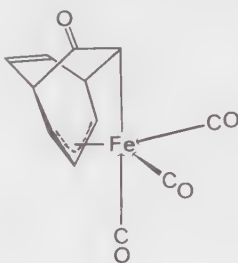


Figur 7

Keine Klärung dieser Frage liefert die Struktur eines Komplexes
mit einem Liganden, bei welchem die beiden Doppelbindungen über
einen sp^3 - Kohlenstoff verknüpft sind [40], weil sie sowohl als
trigonale Bipyramide wie auch als tetragonale Pyramide interpre-
tiert werden kann.

Obwohl Komplexe von $\eta^1\eta^3\text{FeL}_3$ - Typ noch nicht sehr lange bekannt
sind, da sie häufig geringere Stabilität als die anderen
 $(\eta)^4\text{FeL}_3$ - Komplexe aufweisen, sind gerade an diesem Komplextyp
viele Röntgenstrukturanalysen ausgeführt worden. Die Ligandan-
ordnung ist ausnahmslos trigonalbipyramidal, wobei der Allylli-
gand- Teil analog Struktur (15 A) eine equatoriale und der

η^1 -Kohlenstoff eine axiale Koordinationsstelle besetzt. Am Beispiel von (2,3,4,8- η^4 -bicyclo[3.2.2.]nona-3,6-dien-2,8-yl-9-on)tricarboneisen (18) ist auch deutlich erkennbar, dass wiederum die Substituenten am Olefinliganden aus der Ebene der Allylkohlenstoffe gedreht sind [45] (vgl. (9), Seite 29).



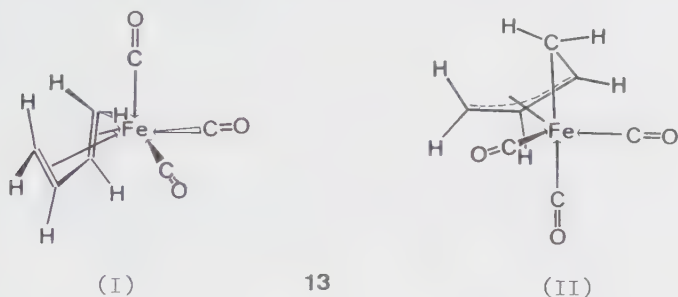
18

Der Winkel zwischen den beiden equatorialen CO- Liganden ist gegenüber $\eta^2\text{FeL}_4$ - Komplexen nochmals kleiner geworden und liegt zwischen 102 und 105° , in einem Fall sogar bei 96° [46]. Wahrscheinlich sind diese Werte die Ursache dafür, dass dieser Strukturtyp als verzerrtes Oktaeder angesehen wurde [45], weil die gefundenen Winkel näher bei 90° als bei 120° liegen. Die Allylgruppe müsste dann als zweizähniger Ligand wirken, obwohl der Oeffnungswinkel am Eisen zwischen den beiden terminalen Allyl-C-Atomen nur 68° beträgt.

$\eta^4\text{FeL}_3$:

Von diesem geradezu klassischen Eisenkomplextyp sind schon über 40 Röntgenstrukturanalysen bekannt. Vor 20 Jahren wurde von Mills [28] die erste Analyse an (η^4 -1,3- Butadien)tricarboneisen (13) durchgeführt. Obwohl die Präzision dieser Messung mindestens um eine Grössenordnung unter dem heute üblichen Standard liegt, werden die daraus gewonnenen Daten immer noch allen MO-Rechnungen an Dien-tricarboneisen- Verbindungen zugrunde gelegt (vgl. Tabelle 3, Seite 22).

Die bei dieser Messung beobachtete C_s -Symmetrie des ganzen Komplexes führte zur Interpretation seiner Struktur als tetragonale Pyramide mit einem zweizähnigen Dienliganden und zwei CO-Liganden in basaler und einer CO-Gruppe in apikaler Stellung (I):



Figur 8

Eigenartigerweise wurde bisher die andere prinzipiell auch mögliche, trigonalbipyramidale Struktur (II) nie diskutiert, obwohl bei der Röntgenstrukturanalyse von analogen Komplexen nicht immer exakte C_s -Symmetrie gefunden wurde [72].

Ausserdem ist die Lokalisierung der Metallkoordination in der Mitte einer C,C-Doppelbindung bei konjugierten Polyenen ohne hin fragwürdig, weil damit gleichermassen die Konjugation über die formale Einfachbindung aufgehoben würde. Dagegen spricht der auffällige Bindungslängenausgleich in komplexierten Dienliganden im Gegensatz zu den freien Olefinen. Das dreidimensionale Netzwerkmodell von Mingos [13] reproduziert diesen Bindungsausgleich quantitativ. Die entsprechenden VB-Grenzstrukturen (vgl. Seite 24) haben denn auch eine grosse Ähnlichkeit mit dem in dieser Arbeit postulierten Bindungsmodell (Figur 8, Struktur II).

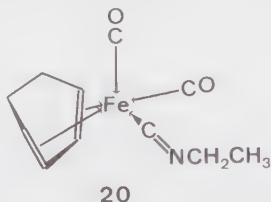
Erwähnenswert ist auch ein geometrisches Argument:

Der Winkel zwischen den beiden Koordinationsstellen am Dien-Liganden in Struktur I (Figur 8) beträgt nur 62° , obwohl der Winkel zwischen zwei basalen Liganden der energetisch günstigsten

tetragonalen Pyramide ¹⁾ mit 86° wesentlich höher liegt. Bei asymmetrischer Koordination (Struktur II) des Olefin- Liganden liegen die beiden Koordinationsstellen weiter auseinander (70°), wenn man das zentrale C- Atom als repräsentative Koordinationsstelle eines Allylliganden betrachtet.

Die Abweichung von der idealen Geometrie (90° bei einer trigonalen Bipyramide) ist damit kleiner und könnte durch eine noch innerhalb der thermischen Schwingungselipsoide liegende Ligandverzerrung weiter verringert werden.

Die beste Bestätigung für das asymmetrische Bindungsmodell liefert jedoch die Festkörperstruktur [47] von Dicarbonyl(1,3-cyclohexadien)ethylisonitrileisen (20):



Im postulierten, asymmetrischen Bindungsmodell fällt nämlich die σ - Bindung zwischen dem Zentralatom und einem der beiden terminalen Dien- Kohlenstoffatome auf. Die unterschiedliche Elektronegativität von Eisen (EN = 1,8) und Kohlenstoff (EN = 2,5) lässt eine deutlich polare Bindung erwarten.

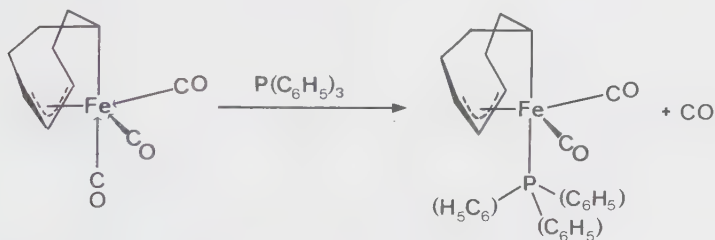
Da formal für die Konstruktion dieser Bindung jeder Partner ein Elektron beisteuert (18-Elektronenregel), trägt das Kohlenstoffatom eine erhöhte negative Ladung ²⁾, es ist also gewissermaßen ein guter Akzeptor. Davon wird der diametral gegenüberliegende Ligand, eine Carbonylgruppe, sicher beeinflusst.

¹⁾ Hoffmann [29] ermittelt aus MO-Rechnungen ein Energieminimum für eine tetragonale Pyramide mit einem Winkel von 105° zwischen dem apikalen und den basalen Liganden.

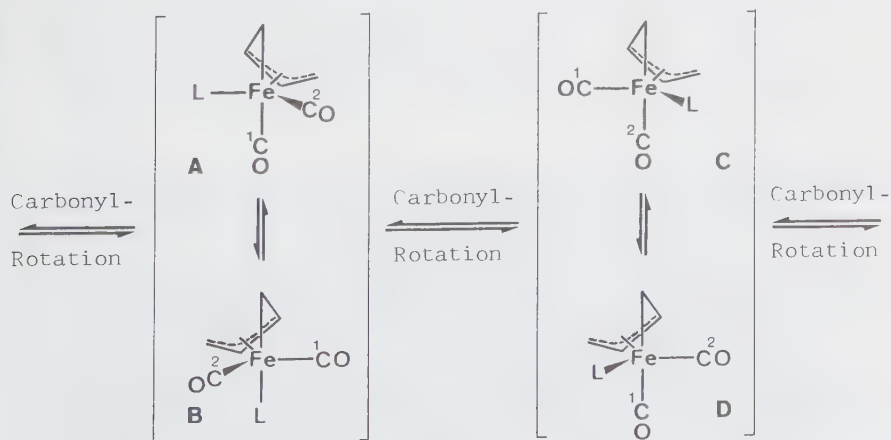
²⁾ Eine "Extended Hückel"- Rechnung (vgl. S. 70) an einem Komplex mit geringfügig verzerrtem Dienliganden ergab für die beiden terminalen C-Atome des koordinierten Olefinsystems verschiedene Ladungen ($\Delta = 0.08 e$).

Wird nun durch eine Substitutionsreaktion eine der drei Carbonylgruppen durch einen neuen Liganden mit schwächerer π -Akzeptorfähigkeit ersetzt, sollte dieser ausschliesslich diese Position besetzen.

Diese Schlussfolgerung wird durch folgende Beobachtung bestätigt [48]:

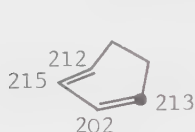


Obwohl nach wie vor mit einem schnellen Gleichgewicht zwischen Struktur A und B sowie C und D (Figur 9) gerechnet werden muss, dürfte unter den möglichen Anordnungen (A bis D) das Isomere B vorherrschen, da Isonitrile schlechtere π -Akzeptoren, verglichen mit Kohlenmonoxid, sind [8].

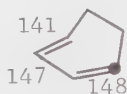


Figur 9

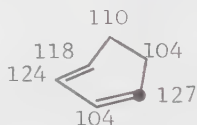
Die strukturellen Konsequenzen dieser Anordnung (Isomer A) widerspiegeln sich in den folgenden ausgewählten Daten von (20); das dem Isonitrilliganden diametral gegenüberliegende C-Atom ist in den Partialstrukturen durch einen Punkt hervorgehoben:



Koordinationsabstände
[pm]



Bindungslängen
[pm]



Bindungswinkel

Obwohl die Verzerrung des Cyclohexadienliganden durch Packungseffekte nicht mehr erklärt werden kann, wird die Struktur von den Autoren immer noch als tetragonale Pyramide interpretiert, Zitat: "Diese Verzerrung des Ringes wird vermutlich durch die basale Anordnung des Isonitril-Liganden hervorgerufen."

Folgende Daten passen ausgezeichnet auf eine asymmetrische $\eta^3 \eta^1$ - Koordination:

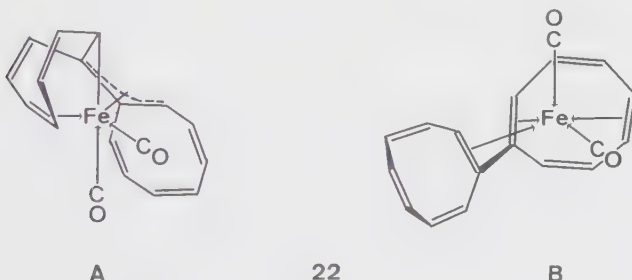
- grosser Bindungsabstand zwischen η^1 - und η^3 - Teil im Liganden (148 pm).
- aufgeweiteter Bindungswinkel am σ - koordinierten C- Atom (127°).
- vergrösserter Bindungswinkel am Scheitelskohlenstoff des Allylteils (124°).

Von grosser Bedeutung für weitere Vergleiche sind sodann die beiden folgenden Feststellungen:

- eine asymmetrische $\eta^1 \eta^3$ - Koordination ist möglich ohne Abweichung von der koplanaren Anordnung aller vier Kohlenstoffatome.
- Grössere Abweichungen von der Hauptachse der trigonalen Bipyramide (im vorliegenden Fall 21°) sind kein Gegenargument.

$(\eta)^6 \text{FeL}_2$:

Nur von einem Komplex des Typs $\eta^2\eta^4\text{FeL}_2$ (22) ist die Kristallstruktur bekannt [49], sie lässt sich wiederum ebenso gut als trigonale Bipyramide (A) wie als tetragonale Pyramide (B) betrachten. Der Winkel zwischen den beiden CO- Liganden beträgt 96° .

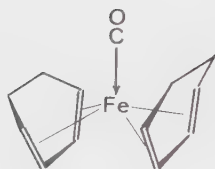


Bei den formal nur noch 4- fach koordinierten Verbindungen des Typs $\eta^3\eta^3\text{FeL}_2$ und $\eta^5\eta^1\text{FeL}_2$ sind vom letztgenannten einige wenige Festkörperstrukturen bekannt [50].

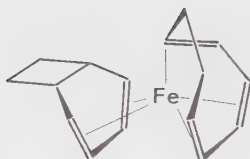
Die Winkel zwischen den CO- Gruppen werden noch kleiner (86° bis 96°). Die Fe-CO Abstände sind erstaunlich kurz (mind. 166 pm) verglichen mit den Distanzen in den bisher genannten Komplexen (max. 184 pm, Mittelwert 181 pm).

$(\eta)^8 \text{FeL}$:

Die wenigen Daten [51] von Komplexen des Typs $\eta^4\eta^4\text{FeL}$ (z.B. Carbonyl-di(1,3-cyclohexadien)eisen (23)) weisen schon in Richtung der Sandwichstruktur des Ferrocens, obwohl die beiden Dien- Liganden auf Deckung und noch nicht ganz parallel stehen. Substituenten an den terminalen C-Atomen sind stark aus der Dienebene abgewinkelt ($> 40^\circ$). Der letzte CO- Ligand steht in dieser Lücke der Koordinationssphäre und ergänzt dadurch quasi die beiden noch fehlenden C-Atome, welche die Butadienliganden zu den Cyclopentadienylringen des Ferrocens werden lassen.



23



24

$(\eta)^{10} \text{Fe:}$

Ferrocen und seine Derivate sind hier zwar ausgeklammert, doch sind reine Eisenolefinkomplexe auch mit der Kombination eines 4- und eines 6- Elektronenliganden bekannt.

Die Struktur [52] eines Vertreters (24) dieses seltenen Komplextyps ($\eta^6\eta^4\text{Fe}$) gleicht der oben beschriebenen Struktur von $\eta^4\eta^4\text{FeL}$ -Komplexen; eine Sandwichstruktur liegt eindeutig nicht vor. Das Olefinsystem des η^6 -koordinierten Liganden weicht, im Gegensatz zum Dien-Teil des η^4 -Liganden, erheblich von der Planarität ab.

3.2. Kernresonanzspektroskopie

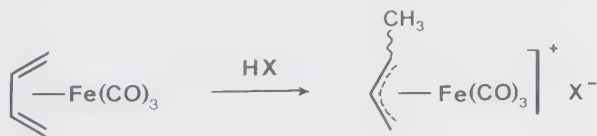
Aus Kernresonanzspektren lassen sich nicht, wie bei der Röntgen-diffraktion direkt Strukturen ablesen. Aus Messungen in anisotroper Phase können zwar Abstände und Bindungswinkel errechnet werden, doch sind die Spektren nur bei einfachen, symmetrischen Verbindungen interpretierbar.

Die aus den Messungen gewonnenen Parameter enthalten Informationen über die elektronischen Verhältnisse in der Nähe der betreffenden Kerne (chemische Verschiebungen) und den Bindungen zwischen den Kernen (Kopplungskonstanten) oder über Molekülbeweglichkeiten (Relaxationszeiten).

Es soll an dieser Stelle jedoch nicht versucht werden, einen vollständigen Ueberblick über die bisherigen Ergebnisse kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen an (Olefin)eisencarbonyl-Komplexen zu geben, sondern vielmehr das in Kapitel 2.5 eingeführte neue Strukturmodell an ausgewählten Daten geprüft werden.

3.2.1. Protonierte Komplexe

Alle Komplexe des Typs $(\eta)^4\text{FeL}_3$ werden durch starke Säuren protoniert. Lange Zeit wurden diese Reaktionsprodukte als kationische (Allyl)tricarbonyleisen-Komplexe angesehen, z.B.:



Die Stabilität der Reaktionsprodukte steht aber im Widerspruch zur 18-Elektronenregel, nach welcher die oben formulierte Struktur $(\eta^3\text{FeL}_3)^+$ nur 16 Koordinationselektronen besitzt.

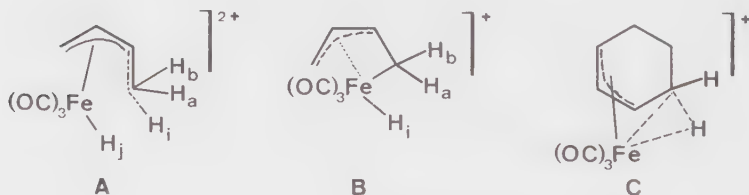
Die Reaktionsprodukte lassen sich nur bei Verwendung von Salzsäure oder Trifluoressigsäure, nicht aber Schwefelsäure, isolieren [53]. Diese Beobachtung führt zur Vermutung, dass die

konjugierte Base nicht nur die Funktion des Gegenions übernimmt, sondern den Allylkomplex als zusätzlicher, koordinierter Ligand stabilisiert, weil die Fähigkeit, als σ -Donorligand zu wirken, entscheidend von der Nukleophilie eines potentiellen Liganden abhängt.

Zur gleichen Schlussfolgerung gelangen Brookhart et al. [54] durch den Vergleich der IR- Daten von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ und $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{BF}_4$.

Eine andere Struktur ist daher für Komplexe zu erwarten, welche durch Säuren wie H_2SO_4 oder gar HSO_3F protoniert wurden, da die hier resultierenden konjugierten Basen nicht nukleophil sind.

Um die beobachteten ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektren erklären zu können, wurden dann auch die verschiedensten Erklärungen formuliert [54] [55]:



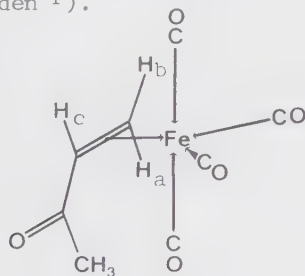
Figur 10

Die Darstellung der Strukturen ist den Originalzitaten entnommen und demonstriert deutlich den "Strukturnotstand" bei der Beschreibung dieser Verbindungen.

Die Strukturvorschläge A und B für protoniertes (Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ stützen sich auf folgende spektroskopische Daten [54]:

- asymmetrisch koordinierter Ligand (^1H - und ^{13}C - chemische Verschiebungen).
- "ausgefrorene" Carbonylrotation (^{13}C -NMR: Signale bei 203.0, 199.7 und 196.5 ppm)
- chemische Verschiebung von H_j (-14.6 ppm)
- H,H- Kopplungen ($J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 7 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}_a\text{H}_i} = 22 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}_b\text{H}_i} = 14 \text{ Hz}$).

Das Wasserstoffatom H_i in Struktur A (Figur 10) wird als in raschem Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel befindlich postuliert, da es im 1H -Spektrum nicht gefunden werden kann. Dieser Annahme widersprechen allerdings die beobachteten H,H -Kopplungen zwischen H_a bzw. H_b und H_i [54], sodass eine Struktur vom Typ A ausgeschlossen werden kann. In Vorschlag B würden diese Kopplungen allerdings einer Wechselwirkung über 3 Bindungen und das Zentralatom entsprechen, wofür die Größenordnung der Kopplungen (14 und 22 Hz) aussergewöhnlich wäre. In Vergleichskomplex (8) wurde für eine ähnliche $^3J_{C,H}$ -Kopplung zwischen den (durch rasche Ligandbewegung ausgemittelten) CO-Gruppen und den Wasserstoffatomen H_a , H_b und H_c ein Wert von nur 0.90 Hz gefunden ¹⁾.



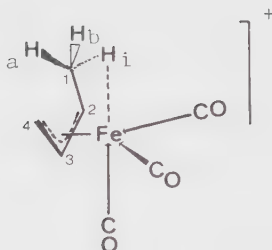
8

Welche Erklärung bietet nun das neue Strukturmodell ?

Aus vielen Daten anderer Komplexe (vor allem Pd- und Pt-Komplexe) ist bekannt, dass Elektrophile leicht in Metall-Kohlenstoff σ -Bindungen insertiert werden [8].

Zu erwarten wäre demnach im vorliegenden Fall eine Struktur wie Vorschlag C (Figur 10) [55] oder Figur 11, mit einer labilen C,H- und Fe,H-Bindung, gewissermassen einer Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Eisen und Kohlenstoff.

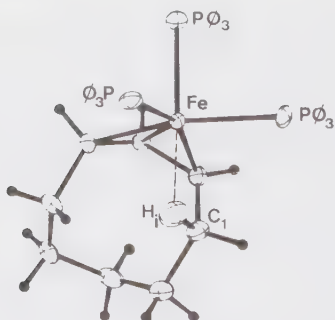
¹⁾ In organischen Verbindungen werden für $^3J_{C,H}$ -Kopplungen ca. 60% des Betrages entsprechender $^3J_{H,H}$ -Kopplungen gefunden [70].



Figur 11

Die oben erwähnten H,H- Kopplungen zwischen H_i und H_a bzw. H_b sind hier geminale Kopplungen und somit auch hinsichtlich ihrer Grösse vernünftig. Eine Ueberprüfung des ^{13}C - Spektrums bei -60°C erbrachte denn auch den endgültigen Beweis, dass H_i direkt an C_1 gebunden ist ¹⁾.

Eine kürzlich durchgeführte Neutronenbeugungsanalyse [56] an $[\text{Fe}(\eta^3\text{-cyclooctenyl})(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_3][\text{BF}_4]$ bestätigt die Existenz einer Wasserstoffbrücke zwischen Fe und C_1 (Bezeichnungen analog Figur 11):



Bindungsabstände:

$\text{Fe}-\text{H}_i$	187.9 pm
C_1-H_i	113.7 pm

¹⁾ vgl. Spektren in Kap. 5.2., Seite 71.

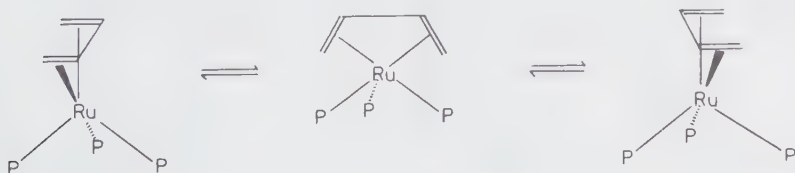
3.2.2. (Butadien)tris(triphenylphosphin)ruthenium

Von einigen Eisenkomplexen sind die analogen Ruthenium- und Osmiumverbindungen bekannt. Die chemischen und spektroskopischen Unterschiede sind eher gering und weisen damit auf eine weitgehende strukturelle Verwandtschaft.

In Rutheniumcarbonyl- Komplexen lassen sich jedoch CO- Liganden leichter durch schwächere π - Akzeptoren (beispielsweise Triphenylphosphin) ersetzen als in entsprechenden Eisenkomplexen. Vergleicht man das dynamische Verhalten von (Butadien)tricarbonsyleisen (13) mit (Butadien)tris(triphenylphosphin)ruthenium (23), so fällt die unterschiedliche Aktivierungsenergie für die Ligandreorientierung auf.

Während der Rutheniumkomplex (23) schon bei Raumtemperatur zwei ^{31}P - Signale im Verhältnis 2 : 1 aufweist [57], findet die entsprechende Hemmung der "Carbonylrotation" im ^{13}C - Spektrum von (13) erst bei Temperaturen unter 200 K statt [32].

Wird nun eine Lösung des Rutheniumkomplexes (23) auch so tief abgekühlt, so spaltet das ^{31}P - Signal mit der doppelten Intensität nochmals auf. Bei 170 K sind somit drei ^{31}P - Signale sichtbar, während im ^1H - Spektrum gleichzeitig Linienverbreiterungen vor allem bei den Signalen der endständigen Protonen beobachtet werden. Die Autoren [32] interpretieren diesen Befund als raschen Austausch zwischen zwei trigonalen Bipyramiden mit asymmetrisch koordiniertem Dien:



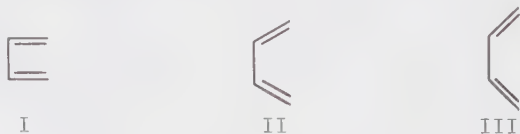
Figur 12

Kühlt man nun Lösungen von (Butadien)tricarboneisen (13) oder (Butadien)tricarbylruthenium (24) bis zur apparativ bedingten Grenze von 110 K ab, sucht man im ^{13}C -Spektrum vergeblich nach Anzeichen einer Verlangsamung des entsprechenden Prozesses. Die beobachtete deutliche Verbreiterung der Olefinkohlenstoffe (Linienbreite > 40 Hz) ist auf die bei tiefen Temperaturen stark verkürzten transversalen Relaxationszeiten T_2 zurückzuführen.

3.2.3. Ligandreorientierung von Olefin-eisencarbonyl-Komplexen

Die stereochemische Beweglichkeit von fünffach koordinierten (Olefin)eisencarbonyl-Komplexen war schon Gegenstand vieler kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen [32][58][59][60][61]. Es fehlte auch nicht an Vorschlägen für mögliche Mechanismen der Ligandreorientierung in (Dien)tricarboneisen-Komplexen [59][60], da die gefundenen Aktivierungsenergien (vgl. Beispiele in Tabelle 4) vergleichsweise niedrig liegen. Der wirksame Mechanismus wurde kürzlich an einem Vergleichskomplex ¹⁾ eindeutig ermittelt [61]: die FeL_3 -Gruppe bewegt sich als Rotor gegenüber dem Olefinliganden.

Mit Hilfe des asymmetrischen Bindungsmodells für (Dien)tricarboneisen-Komplexe lassen sich nun auch die von Dien zu Dien variierenden Aktivierungsbarrieren ²⁾ qualitativ erklären: Der Betrag von $\Delta G^\ddagger$ in Figur 14 hängt von den Energien der Strukturen A (bzw. B) und C (bzw. D) ab, da für C und D flache Energieminima erwartet werden dürfen. Die Energie von A (bzw. B) wird sicher durch die Geometrie des Diens beeinflusst.



Figur 13

¹⁾ (Isopren)tris(trimethoxy-phosphin)eisen (25).

²⁾ vgl. Auswahl in Tabelle 4.

Carbonylrotation, Mechanismus:

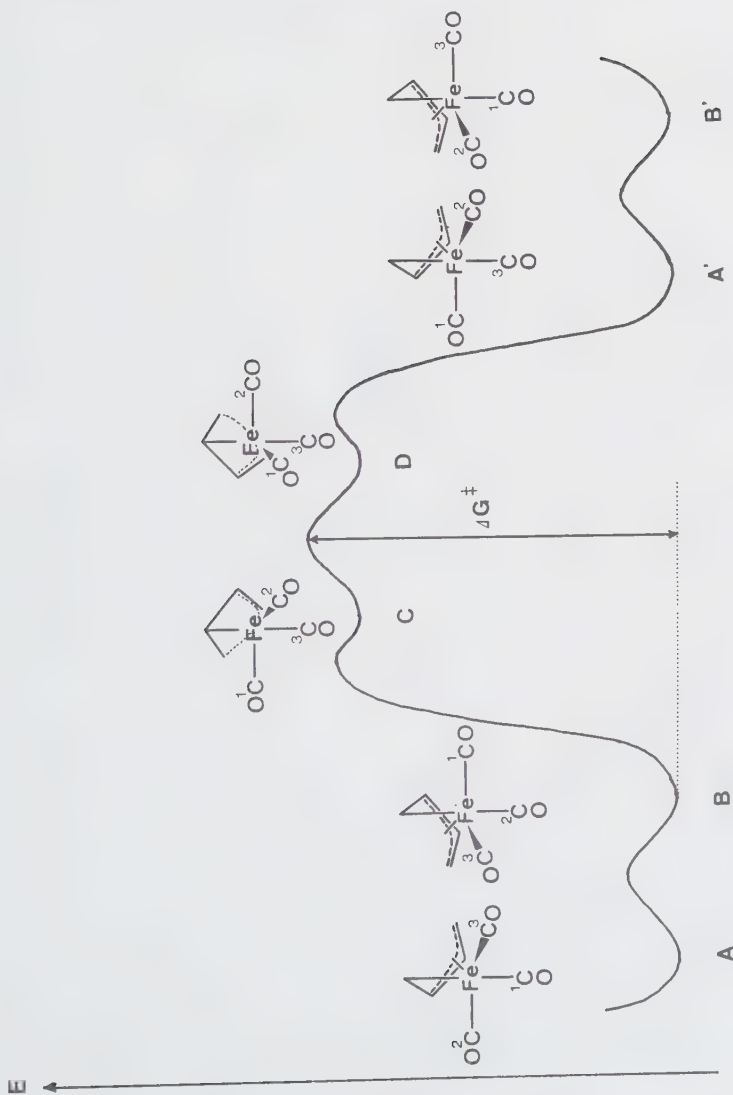
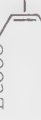


Figure 14

Tabelle 4.

Ligandreorientierung in Olefin-eisencarbonyl Komplexen

Komplex	E_a [kJ/mol]	T_C [K]	Ref.	Komplex	E_a [kJ/mol]	Ref.
	(11)	< 150	[d.A.]		(33)	[60]
	(28)	198	[32]		(34)	[60]
	(13)	208	[32]		(12)	70-75 [63]
	(29)	243	[32]		(18)	69 [64]
	(41)	273	[32]			
	(30)	283	[32]		(15)	73 [65]
	(31)	-	[58]		(35)	100 [66]
	(32)	190	[d.A.]			

1) Rotation nachgewiesen

Ein Ligand des Typs I lässt sich den sterischen Erfordernissen der Koordination schlechter anpassen als ein weit "geöffnetes" Dien des Typs III, ein Absinken der Energie der entsprechenden Komplexe von I nach III darf somit erwartet werden.

Die Energie der Zwischenprodukte C und D andererseits hängt in entscheidender Weise vom Ausmass der Hyperkonjugation zwischen den beiden Enden des Olefins ab; sie wird umso besser sein, je kleiner der "Öffnungswinkel" des Diens ist. Damit erhöht eine Aufweitung des Diens die Energie der Zwischenprodukte, während die Energie der Grundzustände gesenkt wird.

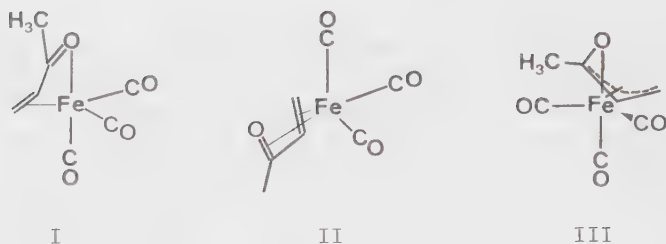
Diese Abhängigkeit vom Öffnungswinkel des Diens ist aus Tabelle 4 klar ersichtlich, vor allem wenn man die beiden Extrema (Tricarbonyl-(cyclobutadien)eisen (11) und Tricarbonyl(bisoxomethylencyclopentan)eisen (31)) betrachtet.

Die beste Bestätigung dieser Interpretation liefert der Betrag der Rotationsbarriere im substituierten Norbornadien-Fe(CO)₃ (32)¹⁾: die niedrige Aktivierungsenergie kann nur mit Hilfe einer wirksamen Hyperkonjugation zwischen den beiden formal isolierten Doppelbindungen erklärt werden, weil Komplexe mit einem "einzähnigen" Olefinliganden weniger flexibel sind (vgl. Tabelle 4, Verbindungen (33) und (34)).

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Carbonylrotation üben Substituenten an den terminalen oder zentralen C-Atomen des Olefinliganden aus. Eine detaillierte Interpretation der Effekte ist angesichts der wenigen bisher bekannten Daten verfrüht. Von Bedeutung dürfte jedoch die Beobachtung von hohen Koaleszenztemperaturen bei Heterodienkomplexen²⁾ sein, weil für diese Komplexe aus IR-Daten [67] eine Struktur mit gemischter σ - π -Koordination (I, Figur 15) ausgeschlossen wurde.

1) Es handelt sich hier um den ersten Komplex des Typs $\eta^2 \eta^2 \text{FeL}_3$ bei welchem der Betrag der Aktivierungsenergie für die Ligandreorientierung überhaupt bestimmt werden konnte (vgl. Kapitel 5.2., Seite 72)

2) (1,5-Diphenyl-pentadien-3-on)tricarbonyleisen (37): $T_C = 315 \text{ K}$
(Buten-3-on)tricarbonyleisen (36) : $T_C = 295 \text{ K}$



Figur 15

Struktur II ist aber nicht die einzige Alternative, da Struktur III (asymmetrisches Bindungsmodell) ebenso gut auf die bisher bekannten Daten ³⁾ passt. Eine hohe Aktivierungsenergie für die Carbonylrotation ist bei Struktur III aber vernünftig, da eine polare Fe-O σ -Bindung in eine schwächere π -Bindung umgewandelt werden muss.

3.2.4. ⁵⁷Fe- chemische Verschiebungen

Eines der überraschendsten Ergebnisse der ⁵⁷Fe- Spektroskopie ⁴⁾ ist der grosse Unterschied ($\Delta\delta(^{57}\text{Fe}) = 1400 \text{ ppm}$) der chemischen Verschiebungen von (Butadien)tricarbonylleisen (13) und Bis(butadien)carbonylleisen (50).

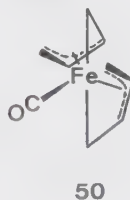
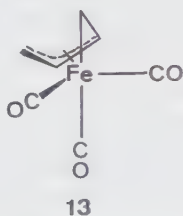
Würde der Ersatz von zwei Carbonyl- Liganden durch einen 1,3-Dien Liganden für diesen Effekt verantwortlich gemacht, so müsste zwischen (Butadien)tricarbonylleisen (13) und Pentacarbonylleisen (1) eine ähnliche Verschiebung beobachtet werden. Das Zusammenfallen der Resonanzen von (13) und (1) widerspricht nicht nur dieser Interpretation, sondern steht auch in klarem Gegensatz zur ab-initio MO-Rechnung an (13) von Connor et al. [25], in welcher dem Butadienliganden wesentlich höhere π - Akzeptoreigenschaften (verglichen mit CO) zugeschrieben werden.

³⁾ Vor allem Röntgenstrukturanalysen [68].

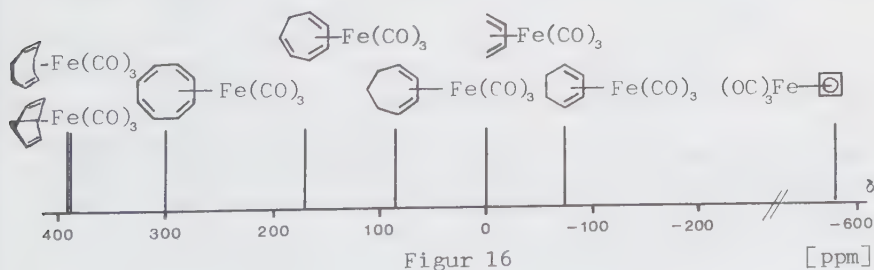
⁴⁾ Zusammenstellung und Erläuterung der Daten in Kapitel 5.3., Seite 79.

Das asymmetrische Bindungsmodell erlaubt auch hier eine einfache Lösung dieser scheinbaren Widersprüche.

Wie bereits mehrfach erwähnt, wird die Akzeptoreigenschaft eines Dienliganden von der schwach polaren ($\Delta EN = 0.8$) Fe-C σ -Bindung verursacht. Da jedoch in (13) ein Carbonylligand dieser Bindung diametral gegenübersteht (quasi in "Konjugation") ist ein Ausgleich der elektronischen Ansprüche unter den Liganden zu erwarten, ohne eine wesentliche Änderung der Ladung auf dem Zentralatom ¹⁾.



Der entsprechende Ausgleich kann in (50) nicht stattfinden, da sich hier sozusagen zwei π - Akzeptoren gegenüberstehen. Eine deutliche Erhöhung der Ladung des Zentralatoms wäre demzufolge die Erklärung für die starke Entschirmung des Eisenkerns in (50) verglichen mit (13) bzw. (1). Innerhalb der Klasse der (Dien)-Fe(CO)₃- Komplexe fällt die grosse Variation der chemischen Verschiebung auf:



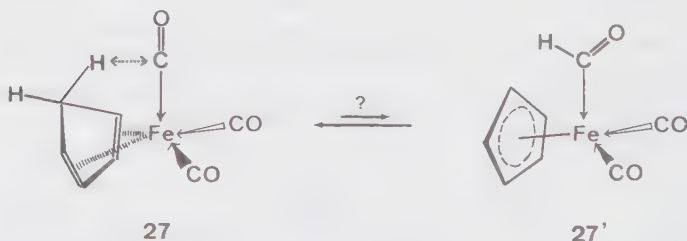
1) Wird die Fe-Ligand σ -Bindung stark polarisiert, beispielsweise bei Substitution eines terminalen C- Atoms durch O, erhöht sich die Ladung auf dem Zentralatom erheblich, wie die ⁵⁷Fe- chemische Verschiebung von (Phenylbutanon)Fe(CO)₃ (38) zeigt ($\Delta\delta = 1562$ ppm).

Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Öffnungswinkel ¹⁾ des Diens ist offensichtlich und deutet auf eine zunehmende π - Akzeptoreigenschaft mit zunehmender Ringgrösse des Olefinliganden hin, weil der Komplex von Tropon (44) ²⁾ eine noch grössere chemische Verschiebung ($\delta_{57\text{Fe}} = 849$ ppm) aufweist.

Zwei Ausnahmen müssen allerdings erwähnt werden: Tricarbonyl-(6,6-diphenylfulven)eisen (43) und Tricarbonyl(cyclopentadien)eisen (27) ($\delta_{57\text{Fe}} = 589$ bzw. 185 ppm).

Während in (43) die Interpretation von Fulven als substituierter Cyclopentadienylligand die ^{57}Fe - chemische Verschiebung hinreichend ³⁾ erklärt, kann bei Tricarbonyl(cyclopentadien)eisen (27) nur eine Vermutung angestellt werden:

Die Ueberprüfung des Molekularmodells von (27) zeigt einen vergleichsweise kleinen Abstand zwischen einem Wasserstoffatom der Methylenbrücke im Cyclopentadien- Ring und dem Kohlenstoffatom der apikalen Carbonylgruppe; die Formulierung des nachstehenden Gleichgewichts liegt daher nahe:



Dieses Gleichgewicht müsste allerdings für eine Wasserstoffübertragung ungewöhnlich rasch sein, da die ^{57}Fe - Messung nicht beeinträchtigt wird ⁴⁾.

¹⁾ Vgl. Definition im vorangehenden Abschnitt, Seite 44.

²⁾ Diskussion der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Akzeptoreigenschaft der Liganden in Kapitel 5.3. Seite 83 ff.

³⁾ Vgl. Argumentation in Kapitel 5.3. Seite 85.

⁴⁾ Vgl. Diskussion der Messtechnik Seite 78.

Die Formulierung dieser Reaktion liegt auch deshalb nahe, weil sie eine plausible Erklärung für die leichte Umwandlung von (27) in $[(\text{Cyclopentadienyl})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (47) erlauben würde: nämlich eine Dimerisierung von (27) unter Abspaltung von zwei Formylresten.

Eisen-Komplexe mit Formylliganden sind zwar bisher nicht nachgewiesen, jedoch anderenorts auch schon als Zwischenprodukte postuliert [69]. Die ^{57}Fe -chemische Verschiebung von (27) darf im Bereich um + 1000 ppm erwartet werden, womit die vergleichsweise hohe Frequenz von (27) leichter verständlich wäre, da sie dann als zeitliches Mittel zwischen der erwarteten Resonanz für $(\text{Cyclopentadien})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (ca. -200 ppm) und $(\text{Cyclopentadienyl})\text{formyl-Fe}(\text{CO})_2$ (ca. + 1000 ppm) zu verstehen wäre.

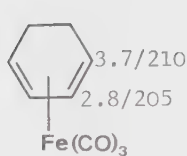
Weitere ^{57}Fe -spektroskopische Aspekte werden in Kapitel 5.3. (Seite 74 ff) erläutert.

3.2.5. $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{57}\text{Fe})$ -Kopplungen

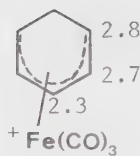
Spin-Spin Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom (^{57}Fe) und dem Liganden (^{13}C) erlauben wichtige Rückschlüsse auf die Art sowie die Stärke der koordinativen Bindung.

Während die Größenordnung der Kopplungen zwischen ^{57}Fe und ^{13}CO 1) (> 23 Hz) eine Messung der ^{57}Fe -Seitenbanden (1.1%) im ^{13}C -Spektrum erlauben (Tabelle 5), sind die wesentlich kleineren Kopplungen zwischen Eisen und π -gebundenen Olefinkohlenstoffen so klein, dass sie in der Basis des ^{13}C -Signals verschwinden. Erst eine hohe Anreicherung von ^{57}Fe ermöglicht die Beobachtung dieser wichtigen Wechselwirkung. Koridze et al. [71] veröffentlichten eine Reihe solcher Daten aus substituierten Ferrocenen, aber auch von Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen (28), Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-tetrafluoroborat (44) und Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(η^1 -isobutenyl)eisen (48).

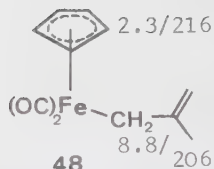
1) Eine den $^1\text{J}_{\text{C},\text{C}}$ -Kopplungen analoge Abhängigkeit des Betrags von der Bindungsordnung bzw. dem Bindungstyp wird angenommen.



28



44



48

Die $^1J_{\text{Fe,C}}$ - Kopplungen [Hz] und die Abstände $^2)$ zum Zentralatom [pm] sind neben die betreffenden C-Atome gesetzt.

Die deutlich grössere Kopplung (trotz grösserem Fe,C- Abstand) zum terminalen, verglichen mit dem zentralen, Kohlenstoff des Dienteils in (28) liefert eine gute Stütze für die postulierte σ -Bindung zwischen Eisen und diesem Kohlenstoff im asymmetrischen Bindungsmodell. Fasst man den Betrag von 3.7 Hz als eine zeitliche Mittelung zwischen dem Wert über eine reine π -Koordination (2.3 - 2.8 Hz in Verbindungen (44) und (48)) und über eine σ -Bindung auf, so bleibt für letztere Wechselwirkung eine Kopplung von 4.6 - 5.1 Hz. Der einzige bisher bekannte Vergleichswert für die Kopplung über eine Fe,C- σ - Bindung ist zwar grösser (8.8 Hz in (48)), doch muss bei diesem Vergleich die verschiedene Zentralatomladung der beiden Komplexe (4δ ^{57}Fe = 1000 ppm) berücksichtigt werden.

Ergänzt wird diese Interpretation durch die Beobachtung verschiedener Kopplungen zwischen Eisen und den einzelnen Carbonylatomen in einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - Gruppe. Diese Unterschiede fallen umso mehr auf, als die Variation der zeitlich gemittelten Kopplungen in rasch fluktuierenden Komplexen gering ist.

Da die Messung dieser individuellen Wechselwirkungen nur bei ausgefrorener Carbonylrotation möglich ist, verhinderten technische Umstände $^3)$ bisher die Ausdehnung der Untersuchungen auf

$^1)$ Formal eine Doppelbindung.

$^2)$ Aus Röntgenstrukturdaten ähnlicher Komplexe: (28) [72], (44) [73], (48) [50a].

$^3)$ Langzeitmessungen (24 h) bei tiefen Temperaturen (< 200 K).

Tabelle 5. $^1J_{\text{Fe,CO}}$ - Kopplungen [J, Hz]

Verbindung		$^1J(\text{Fe,C})$	Temp.[K]	Ref.
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	(<u>1</u>)	23.31	-	[71]
		23.2	-	[74]
Acrolein- $\text{Fe}(\text{CO})_4$	(<u>7</u>)	23.0 ± 0.2	258	d.A.
Norbornadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>16</u>)	26.4 ± 0.1	253	d.A.
Butadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>13</u>)	27.7 ± 0.3	300	[32]
Pentadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>26</u>)	27.9 ± 0.5	300	[32]
Cyclohexadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>28</u>)	28.0 ± 0.5	300	[32]
		27.95		
Cyclohexadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	(<u>44</u>)	28.69 ¹⁾	198	[71]
		25.73 ²⁾		
Trimethylenmethan- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>12</u>)	28.5 ± 0.1	245	d.A.
Cyclobutadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>11</u>)	28.7	-	[75]
$\text{Cp}(\text{Isobutenyl})-\text{Fe}(\text{CO})_2$	(<u>48</u>)	30.15	-	[71]
o-Chinodimethan- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>41</u>)	32.0 ± 0.2 ¹⁾	204	d.A.
		26.8 ± 0.2 ²⁾		
Tropon- $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>44</u>)	31.5 ± 0.2 ¹⁾	213	d.A.
		24.5 ± 0.2 ²⁾		
		24.5 ± 0.2 ²⁾		

¹⁾ Apikaler Carbonylligand in der tetragonalen Pyramide.

²⁾ Basaler Carbonylligand in der tetragonalen Pyramide.

andere Beispiele als (Tropon)-Fe(CO)₃ (44) und (o-Chinodimethan)-Fe(CO)₃ (41).

Die Zuordnung der entsprechenden ¹³C- Signale wurde unabhängig von der Grösse der Kopplungen aufgrund von Argumenten der chemischen Verschiebungen vorgenommen. Da die basalen CO- Liganden der tetragonalen Pyramide jeweils einem Dien-terminalen Kohlenstoffatom C_t diametral gegenüberliegen, kann die gegenüber apikalen Liganden verringerte Kopplung als Hinweis auf eine Schwächung der Fe-CO- Bindung bei gleichzeitiger Verstärkung der Wechselwirkung zwischen Fe und C_t gedeutet werden.

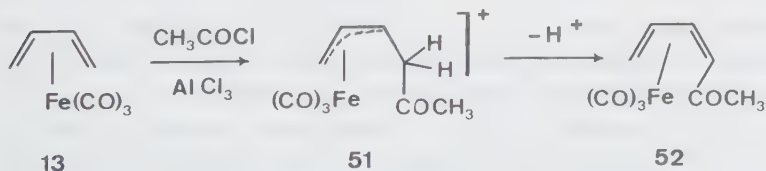
4. Anwendung des asymmetrischen Strukturmodells zur Interpretation von ausgewählten Reaktionen an (Dien)tricarbonylisen-Komplexen

Schon bei der Entdeckung von (Butadien)tricarbonylisen (13) durch Reihlen und Mitarbeiter (1930) [88] fiel das gegenüber freien Olefinen völlig veränderte chemische Verhalten des komplexierten Liganden auf: er liess sich weder katalytisch hydrieren, noch ging er mit Maleinsäureanhydrid eine Diels-Alder-Addition ein. Auch Rückflussieren mit LiAlH_4 liess den Komplex unverändert.

Dennoch sind diese Verbindungen nicht als reaktionsträge anzusehen, wie die nachfolgend diskutierten Reaktionen von (Dien)tricarbonylisen-Komplexen zeigen.

4.1. Elektrophile Substitution: Friedel-Crafts Acylierung

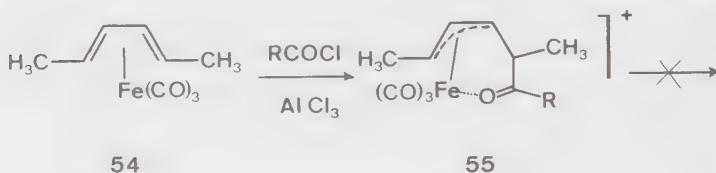
Die Acylierung von (Dien)tricarbonylisen-Komplexen ist in mancher Hinsicht mit der elektrophilen Acylierung von Aromaten zu vergleichen, obwohl beispielsweise (Butadien)tricarbonylisen (13) beinahe um einen Faktor 4000 rascher als Benzol acyliert wird [7]. Gemeinsam ist in beiden Fällen ein isolierbares Zwischenprodukt (51) [43], das in einem zweiten Schritt im Sinne einer Rearomatisierung (vgl. Mingos [13]) ein Proton abspaltet:



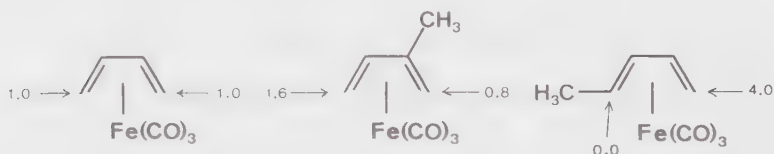
Im kinetisch kontrollierten Produkt steht die neueingeführte Acylgruppe syn (52). Sie lässt sich durch Einwirkung von Basen oder erhöhte Temperatur in die thermodynamisch günstigere

anti- Stellung isomerisieren (53).

Substituenten am terminalen Kohlenstoffatom stören die Reaktion, d.h. sie bleibt auf der Stufe des Adduktes stehen [77].



Aus Konkurrenzreaktionen mit m-Xylol wurden relative Acylierungsgeschwindigkeiten ermittelt [7]:



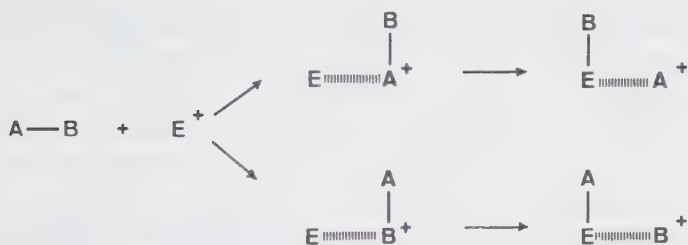
Im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen aktivieren hier Methylgruppen nur in geringem Ausmass (vgl. k_{rel} (Toluol/Benzol) = 140), somit kann auch kein dirigierender Effekt erwartet werden.

Diese experimentellen Befunde lassen sich mit dem asymmetrischen Strukturmodell ausgezeichnet erklären:

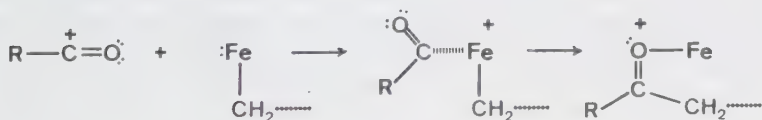
Das reaktive Substrat der Friedel-Crafts-Reaktion ist das Acylierung ($\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$), welches in einem ersten Schritt analog der Protonierung, in die $\text{Fe}-\text{C}_1$ σ -Bindung insertiert wird. Genau genommen verläuft jedoch auch eine Insertion zweistufig:

1. Addition eines Elektrophils E^+ an eines der beiden Zentren (A oder B) unter gleichzeitiger Erhöhung der Koordination an diesem Zentrum.

- 2) Bruch der Bindung zwischen den Zentren A und B bei gleichzeitiger Ausbildung der neuen Bindung zwischen E und B oder E und A:

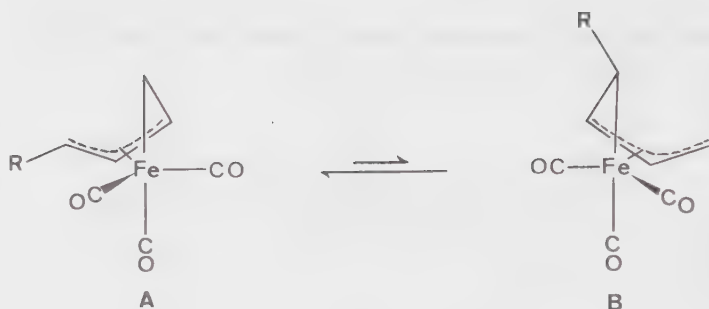


Uebertragen auf den Angriff eines Acylkations bedeutet dies:



Die Insertion wird hier noch erleichtert durch die zusätzliche Beteiligung eines freien Elektronenpaares am Sauerstoff. Der erste Angriff findet mit Sicherheit am Eisen statt, da hier eine Aufweitung der Koordinationssphäre mit geringerem Energieaufwand als am Kohlenstoff verbunden ist. Damit ist aber auch erklärt, weshalb ein Methylsubstituent am Dienliganden den geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt nicht aktiviert. Der Einfluss eines Dien-terminalen Substituenten auf den Reaktionsverlauf kann verschiedene Ursachen haben:

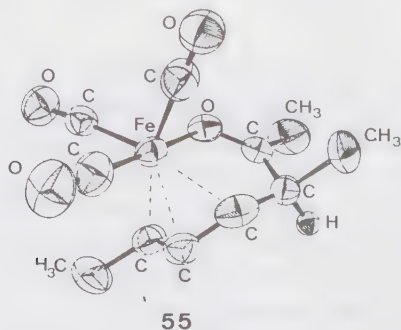
- a) Das Gleichgewicht zwischen den beiden trigonalbipyramidalen Grenzstrukturen (A) und (B) ist ganz auf die Seite von (A) verschoben, sodass der Komplex nur aus der einen isomeren Struktur reagiert.



Gegen diese Annahme sprechen viele Kernresonanzdaten von Tri-carbonyl(pentadien)eisen (26)¹⁾, eine teilweise Verschiebung ist dagegen nicht auszuschliessen.

- b) Die Insertion findet an beiden terminalen Kohlenstoffen statt, die Regioselektivität tritt erst durch Blockierung des "Rearomatisierungsschrittes" ein.

Sehr für die zweite Ursache spricht das bekannte Friedel-Crafts-Additionsprodukt an (2,4-Hexadien)Fe(CO)₃ (54), dessen Struktur mit einer Röntgenanalyse ermittelt wurde [77]:

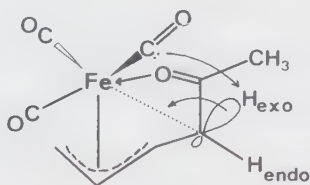


¹⁾ Die drei ¹J_{C,C}- Kopplungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Dienteil des Liganden sind nahezu identisch [32].

Aus dieser Darstellung ist auch ersichtlich, weshalb aus einem derartig substituierten Addukt kein Proton mehr abgespalten werden kann:

Ein Analogieschluss legt nahe, dass die Abspaltung eines Protons wie seine Anlagerung abläuft, nur in umgekehrter Reihenfolge. Vom Addukt ausgehend müsste daher zunächst die $\text{Fe} \cdots \text{O}=\text{C}$ Koordination vollständig gelöst, die substituierte Endgruppe um 120° gedreht und eine H-Brücke zum Eisen ausgebildet werden. Dieser Vorgang ist allerdings energetisch ungünstig, weil er über ein koordinativ ungesättigtes Zwischenprodukt abläuft. Ein energetisch wesentlich günstigerer Weg bietet sich bei Beteiligung eines Carbonylliganden an.

Wie schon in Kapitel 3.2.4. (Seite 50) erwähnt, ist es denkbar, dass bei genügender räumlicher Annäherung ein CO-Ligand ein Proton vom Olefinliganden intermediär "aufpicken" und so zu einem Formylliganden werden kann, unter gleichzeitiger Veränderung seiner Koordination (an das Zentralatom) vom L-Typ zum η^1 -Typ. Aus der Strukturdarstellung von (55) ist sofort ersichtlich, dass dieses Addukt kein Proton auf der den Carbonylgruppen zugewandten Seite des Olefinliganden aufweist, die entsprechende Stelle ist durch eine Methylgruppe besetzt.



51

Damit wäre auch die endo-Spezifität der Acylierung erklärt, denn das nach Abspaltung des Protons (H_{exo}) durch den Carbonylliganden freiwerdende Orbital würde sofort wieder in eine koordinative Wechselwirkung mit dem Zentralatom treten, und damit das andere Proton (H_{endo}), welches vor der Addition endo zum Dienliganden stand, vollends in die definitive exo-Position des Produktes drehen.

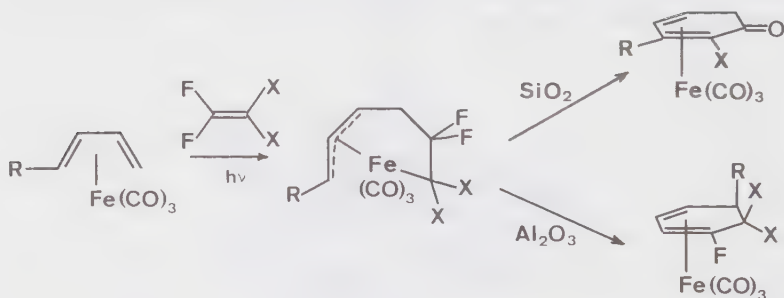
Andere Reaktionsmechanismen sind bei der Acylierung bzw. Formylierung von $(\eta)^4\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen wie (Cyclobutadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (11) [78], (Trimethylenmethan)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (12) [53] oder (Norbornadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (16) [79] wirksam, da hier in keinem Fall Zwischenprodukte isoliert werden konnten.

Enthält der Olefinligand eine zusätzliche, nicht koordinierte Doppelbindung (z.B. in (Cycloheptatrien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (40)), so ist diese an der Reaktion beteiligt [80].

4.2. Photochemische Insertion von Alkenen

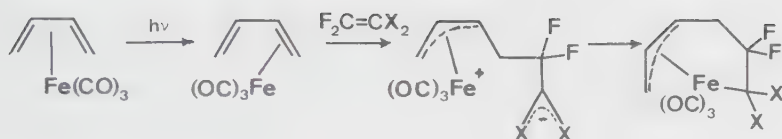
Weitaus weniger präparative Anwendung als die elektrophile Acylierung hat die photochemische Insertion von Alkenen gefunden. Eine Ursache mag sein, dass bisher ausgeprägt elektrophile Alkene benötigt wurden.

Uebrigens sind die primären Photoprodukte oft labil und reagieren schon unter milden Bedingungen (z.B. während der Säulenchromatographie), zu Folgeprodukten [81]:

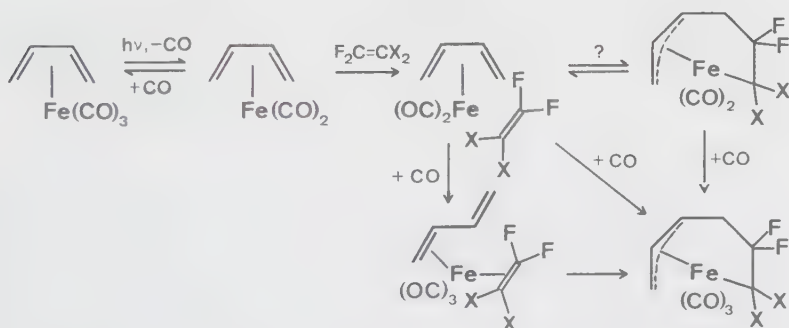


Im Dienteil fällt auch hier wieder die "Blockierung" durch C-terminale Substituenten auf, während das Alken offenbar regio-selektiv addiert wird. Die beiden bisher vorgeschlagenen Mechanismen postulieren je die Bildung eines koordinativ ungesättigten Zwischenprodukts als ersten Schritt:

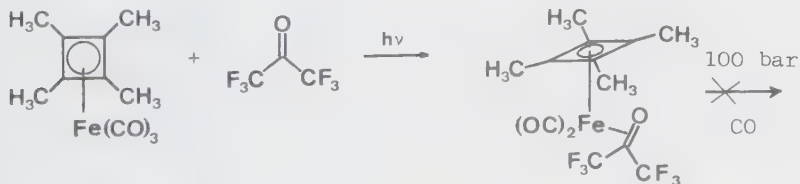
a) Bond & Green [82]:



b) Kerber & Koerner v. Gustorf [81]:



Unter den verschiedenen postulierten Zwischenprodukten ist nur eines je nachgewiesen worden, allerdings in einem anderen System [83]:



Das dem oben beschriebenen Prozess entsprechende Additionsprodukt entsteht aus diesem Zwischenprodukt auch unter hohem CO-Druck nicht mehr, ein Befund, welcher sehr gegen Mechanismus b) spricht.

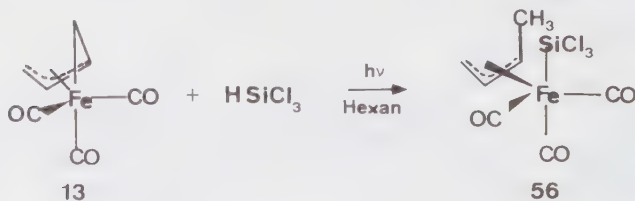
Die Argumente von Bond & Green [82] sind eher dürftig, sie wählten einen ionischen Weg, weil Radikalfänger die von ihnen ausgeführten Reaktionen nicht hemmten. Den endo- Angriff des Alkens

vermögen sie ebensowenig zu erklären wie Kerber & Koerner v. Gustorf [81], welche ihren alternativen Reaktionsweg vor allem auf eine unter ^{13}CO - Atmosphäre durchgeführte Bestrahlung stützen. Die unterschiedliche ^{13}CO - Inkorporation in Produkt ($60 \pm 10\%$) und Edukt ($< 13\%$) steht angesichts der langen Bestrahlungszeit ($> 4\text{h}$) und der präparativen Ausbeute (30% Produkt, 40% Edukt, 20% anorg. Festkörper) eher im Widerspruch zum vorgeschlagenen Mechanismus (b).

Nach Betrachten des asymmetrischen Koordinationsmodells ist klar, dass die dort postulierte Fe-C σ - Bindung über eine elektrocyclische $[2 + 2]$ Addition ¹⁾ mit einem Alken in einem Schritt zum experimentell gefundenen Produkt führt.

Die beobachtete Regioselektivität ist auch leicht verständlich, da die Fe-C σ - Bindung polar ist und damit die Stellung der ebenfalls polaren Alkendoppelbindung im Assoziat vor der photochemischen Addition beeinflusst.

Für einen photochemisch induzierten, radikalischen oder ionischen Bruch der Fe-C σ - Bindung spricht auch folgende experimentelle Beobachtung:

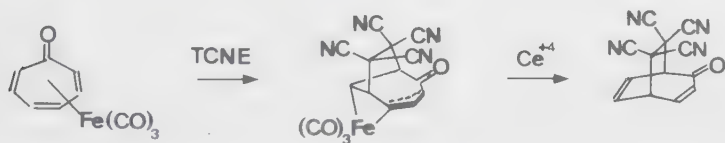


Im Gegensatz zu photochemischen Umsetzungen über koordinativ ungesättigte Zwischenprodukte, welche im präparativen Masstab mehrere Stunden dauern, war bei dieser Reaktion schon nach 10 Minuten das Edukt zur Hälfte umgesetzt (vgl. S. 100). Das gebildete Produkt, ein (Allyl)tricarbonyl-trichlorsilaneisen-Komplex, wurde zuvor schon auf einem anderen Weg dargestellt [84].

¹⁾ Photochemisch erlaubt, thermisch verboten.

4.3. Addition von Dienophilen

Komplexe mit nicht koordinierten zusätzlichen Doppelbindungen reagieren thermisch mit starken Dienophilen [85], auch wenn formal nur eine freie Doppelbindung für elektrocyclische Reaktionen zur Verfügung steht.

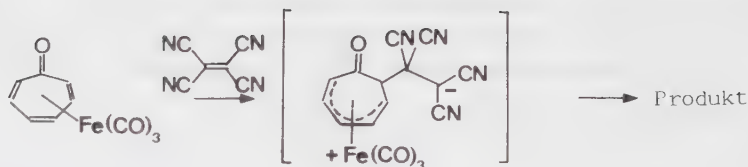


Obwohl auch diese Reaktion bis heute kaum präparative Anwendung gefunden hat, ist sie doch auf ein breiteres Interesse gestossen, weil die Erklärung des unerwarteten Reaktionsproduktes eine Herausforderung an metallorganische Chemiker darstellt. Beim oxidativen Abbau des Komplexes tritt eine Umlagerung im Kohlenstoff-Gerüst des Liganden ein, welche stets denselben Verlauf nimmt.

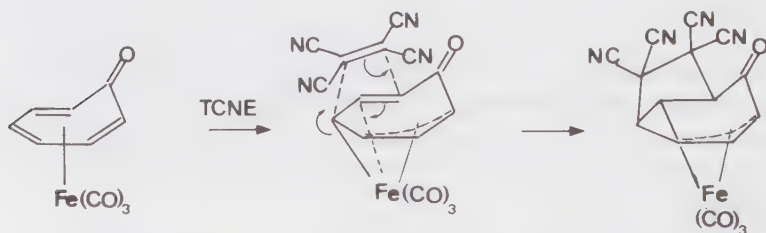
Der präparative Wert dieser Reaktionsfolge könnte ebenfalls durch Vergrößerung der Auswahl an reaktionsfähigen Alkenen ¹⁾ beträchtlich gesteigert werden.

Der Reaktionsmechanismus wurde bisher zweistufig über ein zwitterionisches Zwischenprodukt formuliert [85] [86], vor allem aus Analogie zur Addition von Nucleophilen (CN^- , H^- etc.) [87] an die gleichen Komplexe, obwohl nie ein entsprechendes Zwischenprodukt isoliert wurde:

¹⁾ Neben TCNE: $\text{N}_2\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{R}$, CF_3COCF_3 , $\text{NC}=\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{CN})=\text{CF}_3$



Naheliegender ist daher die Interpretation der Reaktion als elektrocyclische $[4 + 2]$ Addition ²⁾. Die Fe-C σ - Bindung ist auch hier wiederum beteiligt:



Figur 17

4.4. Liganddimerisierungen

Enthält ein Komplex mehr als einen Olefinliganden, sind intramolekulare C-C Verknüpfungen möglich.

Unter normalen Bedingungen (Normaldruck, keine erhöhte Temperatur, keine weiteren Liganden wie CO- Atmosphäre, Phosphine etc.), und ohne aktivierende Substituenten werden keine Reaktionen beobachtet. Ein Grund dafür dürfte der energetisch ungünstige

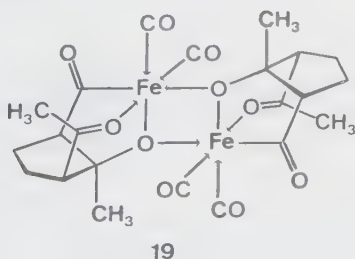
²⁾ Erstmals von Mingos [30] vorgeschlagen.

Produkt- bzw. Zwischenproduktkomplex sein (koordinativ ungesättigt).

Der homogene Dimerisierungskatalysator Bis(butadien)carbonyl-eisen (50) der Emser Werke reagiert nur unter Druck mit überschüssigem Butadien, in festem Zustand oder in einem inerten Lösungsmittel verhält er sich stabil:



Die wenigen weiteren Beispiele von bisher beobachteten spontanen Ligand- Ligand- Verknüpfungen [89] [90] erleichtern eine mechanistische Deutung solcher potentiell wichtigen Reaktionen keineswegs. Ein unbeabsichtigtes Reaktionsprodukt ist die folgende Verbindung (19), deren Strukturaufklärung einige Schwierigkeiten bereitete und erst durch eine Röntgenstrukturanalyse ³⁾ gesichert werden konnte.

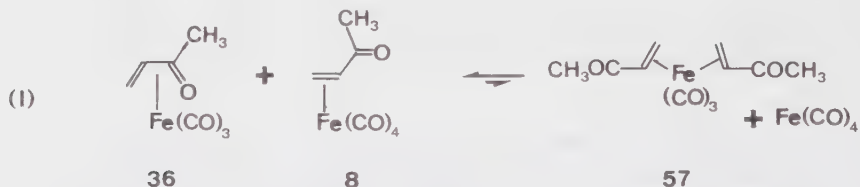


³⁾ Daten in Kapitel 5.4., Seite 87.

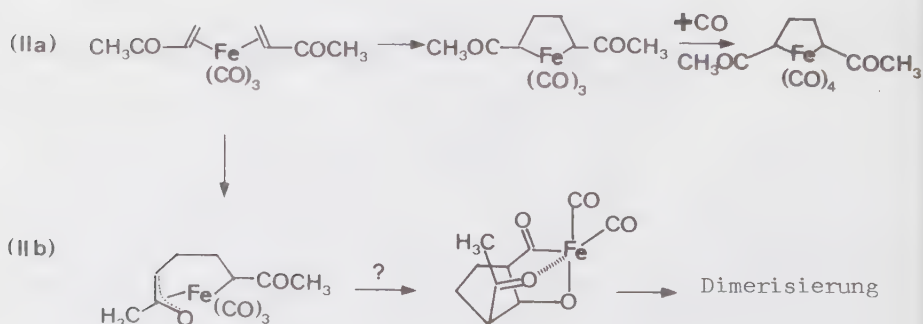
Der bisher nicht gesicherte Reaktionsweg stützt sich auf chemische Argumente, denn die Verbindung entsteht als kristallines Produkt beim Stehenlassen einer zuvor bestrahlten Mischung von 3-Butenon(2) und Pentacarbonylisen in Diethylether.

Die filtrierte Reaktionslösung enthielt zunächst nur (η^2 -Buten-3-on)tetracarbonylisen (8) neben einem je nach Bestrahlungsdauer variierendem Anteil (η^4 -Buten-3-on)tricarbonylisen (36).

In einem ersten Schritt (I) ist ein Ligand austausch zwischen (8) und (36) anzunehmen:



Ein Verbindung (57) entsprechender Komplex ist mit Acrylsäuremethylester- Liganden bekannt [89]. Während dort die Weiterreaktion durch CO- Aufnahme auf der nächsten Stufe (IIa) stehenbleibt, nimmt hier die Reaktion offenbar einen anderen Verlauf (IIb):



Der Ringschluss zum Fünfring ist bisher einzigartig und kann auf Grund der bekannten Daten nicht erklärt werden. Entscheidend ist sicher die Beteiligung eines Heterodienliganden, denn reine Kohlenstoff-Diene ergeben bei Ligand-Ligand- Verknüpfungen stets 6- oder 8- Ringe bzw. offene Ketten ¹⁾).

Das asymmetrische Bindungsmodell erlaubt bei diesen Reaktionen keine zusätzlichen mechanistischen Deutungen, weil die Uebertragung der an (Dien)-Fe(CO)₃ gewonnenen Erkenntnisse auf Komplexe mit hauptsächlich Olefinliganden noch mit zuviel Unsicherheiten behaftet ist.

Die Anwendung eines erweiterten und durch zusätzliche experimentelle Beobachtungen verfeinerten asymmetrischen Bindungsmodells für konjugierte Diene erscheint jedoch als lohnendes Ziel weiterer Untersuchungen, da die Möglichkeit seiner Anwendung zur mechanistischen Deutung von Reaktionen in den vorangehenden Abschnitten klar demonstriert wurde,

Von entscheidender Bedeutung ist die Metall- Kohlenstoff σ -Bindung, da sie einerseits spezifischen Reaktionen (Insertionen von Elektrophilen, Beteiligung an elektrozyklischen Umlagerungen und radikalischen Spaltungen durch Licht) leicht zugänglich, andererseits aber durch "Konjugation" mit einem Allylsystem und mit einem σ - Donor-/ π - Akzeptorliganden (über das Zentralatom) stabilisiert ist.

¹⁾ Vgl. katalytische Aktivität von (Bis(butadien)carbonyl) Eisen [91].

5. Erläuterungen neuer theoretischer und experimenteller Daten

5.1. Hückelrechnungen

Zur Stützung des vorgeschlagenen asymmetrischen Bindungsmodells auch von der theoretischen Seite, wurde mit Hilfe von MO-Rechnungen versucht, ein Energieminimum für eine trigonalbipyramidale Koordination eines (Dien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Komplexes gegenüber der bisherigen symmetrischen Strukturvorstellung zu finden.

Als Strukturbasis wurden die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von [Tricarbonyl(5-triphenylphosphonium)-cyclohexadien]eisen-tetrafluoroborat (58) [72] verwendet ¹⁾, wobei die aus der Literatur entnommenen Werte in kartesische Koordinaten umgewandelt und auf das Zentralatom als Ursprung bezogen wurden. Um weitere Koordinatenänderungen leichter ausführen zu können, wurden die Achsen des Koordinatensystems möglichst symmetrisch bezüglich dem Dien und den Carbonylliganden gewählt (Daten Tabelle 6). Für die Rechnung vom Typ Extended Hückel (SCCC) [92] wurden die Basisfunktionen von Clementi & Roetti [93] (Fe: 3d, 4s; C: 2s, 2p; O: 2s, 2p) sowie Richardson [94] (Fe: 4p) verwendet. Die Parametrisierung erfolgt unter Verwendung eines modifizierten Wolfsberg-Helmholz- Ausdrucks [23], wobei $K = 1.75$ eingesetzt wurde. Eine zweite Rechnung mit symmetrisierten Atomkoordinaten ergab statt der erwarteten höheren Totalenergie eine deutliche Verringerung (- 13,5 kJ/mol) derselben, weshalb eine dritte Rechnung mit modifizierten symmetrischen Koordinaten ausgeführt wurde. Da das weitere Absinken (- 9,5 kJ/mol) der Totalenergie auf ein von der Festkörperstruktur deutlich abweichendes Energieminimum der Hückelrechnung wies, wurde auf weitere Rechnungen verzichtet, da eine Optimierung der Koordinaten "von Hand" angesichts der Grösse des Komplexes nicht sinnvoll schien ²⁾.

¹⁾ Der Phosphoniumsubstituent wurde durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

²⁾ Ein entsprechendes Rechnerprogramm stand nicht zur Verfügung.

Tabelle 6. Kartesische Koordinaten aller Atome [pm]

Atom	x	y	z
Fe	0.0	0.0	0.0
C(1)	260.7	144.8	10.9
C(2)	151.5	255.7	3.8
C(3)	17.7	202.0	54.3
C(4)	13.5	118.8	167.0
C(5)	109.5	16.7	173.1
C(6)	200.1	13.4	63.0
C(x)	-179.0	7.4	0.0
C(y)	6.6	-179.9	0.0
C(z)	29.2	36.3	-171.8
O(x)	-293.7	16.7	-0.8
O(y)	13.8	-293.6	3.2
O(z)	46.4	63.8	-281.8
H(1)	298.2	127.0	-88.4
H(1)'	342.9	178.3	72.0
H(2)	174.9	332.9	75.2
H(2)'	135.8	290.3	-97.2
H(3)	-67.3	261.1	24.0
H(4)	-51.8	112.6	252.6
H(5)	109.8	-58.5	250.4
H(6)	268.0	-70.0	54.5

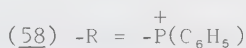
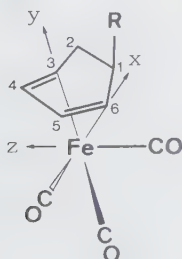


Tabelle 7 enthält nebst den wichtigsten Atomabständen die berechneten Totalenergien sowie die Ladungen auf den an der Koordination beteiligten Atomen.

Tabelle 7. Resultate der Hückelrechnung

Struktur	Abstände [pm]						
	Fe,C ₃	Fe,C ₄	Fe,C ₅	Fe,C ₆	C ₃ ,C ₄	C ₄ ,C ₅	C ₅ ,C ₆
unverändert	209.9	205.4	205.5	210.2	140.1	140.3	142.6
symmetrisiert	209.9	205.3	205.3	209.9	141.3	140.0	141.3
modifiziert	211.0	206.4	206.4	211.0	142.0	140.7	142.0

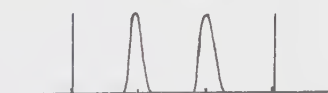
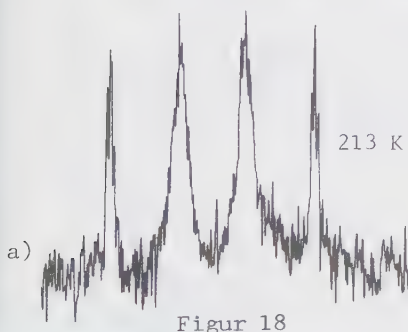
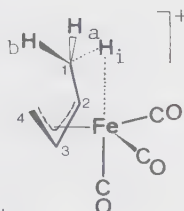
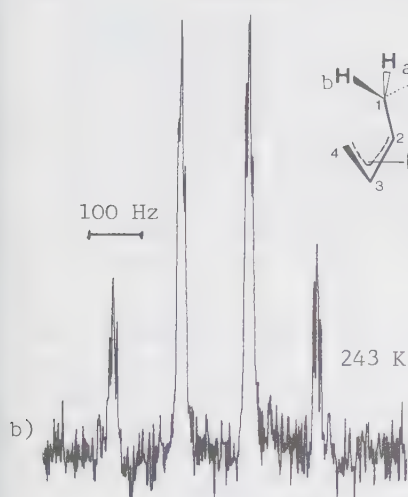
	Ladungen [e]					Totalenergie	
	Fe	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	Dien	[eV]
unverändert	-.241	.018	.032	.034	-.052	-.111	-1250.806
symmetrisiert	-.245	-.017	.036	.036	-.017	-.111	-1250.947
modifiziert	-.235	-.018	.032	.032	-.018	-.107	-1251.045

5.2. ¹³C- Kernresonanzspektroskopie

Protoniertes (Butadien)tricarbonylisen (vgl. Seite 40 ff)

Da aus einem unbekannten Grund in der Literatur bisher keine Angaben über Multiplizität und Kopplungen des bei der Protonierung von (Butadien)tricarbonylisen (13) hauptsächlich betroffenen C-Atoms zu finden sind, wurde diese entscheidende Lücke in der Strukturbestimmung des genannten protonierten Komplexes durch eine weitere Messung geschlossen (Formelbild Seite 42). Das Resultat einer ersten Messung (vgl. Figur 18, a) überraschte, denn das Erscheinungsbild des Multiplets von C₁ ist eher aussergewöhnlich: die hauptsächlich durch ¹J_{C,H} - Kopplungen separierten Multipletts besitzen deutlich unterschiedliche Linienbreiten, welche sich auch durch andere, weitreichendere Kopplungen nicht erklären lassen. Eine Wiederholung der Messung bei höherer Temperatur (Figur 18, b) bestätigte denn auch das Vorliegen eines

dynamischen Prozesses, welcher die drei beteiligten, bei tiefer Temperatur verschiedenen ¹) $^1J_{C,H^-}$ Kopplungen ausmittelt.



Figur 18

Figur 19

Figur 19 gibt diesen Vorgang schematisch wieder, da ein Spektrum bei langsamem Austausch aus technischen Gründen nicht direkt beobachtet werden konnte.

Die äussersten beiden Linien des Multipletts bleiben während des ganzen Prozesses scharf, da die Summe der drei $^1J_{C,H^-}$ Kopplungen konstant bleibt.

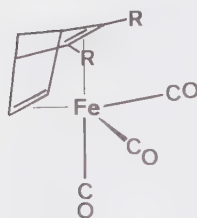
¹) Aus einem Vergleich mit den Daten von protoniertem Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen [54] werden ungefähr folgende Werte erwartet: $^1J(C, H_a) \cong 145$ Hz, $^1J(C, H_b) \cong 155$ Hz, $^1J(C, H_i) \cong 80$ Hz.

Carbonylrotation in $(\eta^2\eta^2)\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen

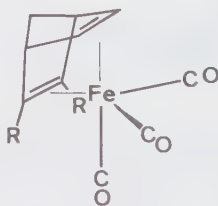
Für die drei Carbonylkohlenstoffe in Tricarbonyl(Norbornadien)-eisen (16) und Tricarbonyl-(1,5-cyclooctadien)eisen (17) beobachtet man im ^{13}C -Spektrum dieser Komplexe jeweils nur eine einzige Linie, obwohl keine Struktur existiert, welche ein Zusammenfallen der Resonanzen aus Symmetriegründen zur Folge hätte. Da bis 170 K keine Aufspaltung oder Linienverbreiterung gefunden wurde [60], konnte nicht entschieden werden, ob die Resonanzen zufällig zusammenfallen oder ob eine sehr schnelle Ligandreorientierung vorliegt.

Eine Klärung dieser Frage liefern die Daten eines substituierten Norbornadien Komplexes (32). Die Aktivierungsenergie (E_a) liegt mit 41 kJ/mol im Bereich entsprechender Werte für Dienkomplexe. Die scheinbare rasche Ligandreorientierung (Koaleszenztemperatur $T_c = 190$ K) ist auf den kleinen Unterschied in der chemischen Verschiebung (2 ppm) verglichen mit Dien-Komplexen ($\Delta\delta = 4.7$ bis 9.5 ppm) [32] zurückzuführen.

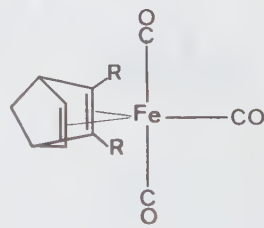
Nach wie vor offen ist die Frage, welche der möglichen Strukturen (A,B oder C) vorliegen, da Struktur A und B durchaus alternativ (d.h. praktisch isomerenfrei) vorliegen könnte.



A



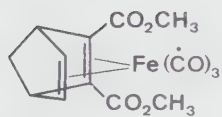
B



C

32

$\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$

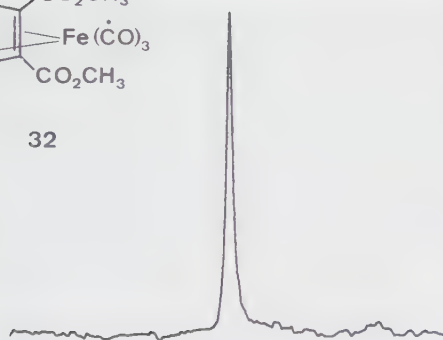


32

$$E_a = 41 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = 40 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 13 \pm 4 \text{ J/mol K}$$

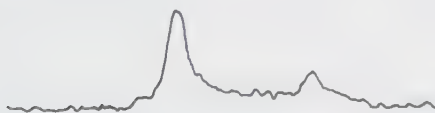


T [K] k [sec⁻¹]

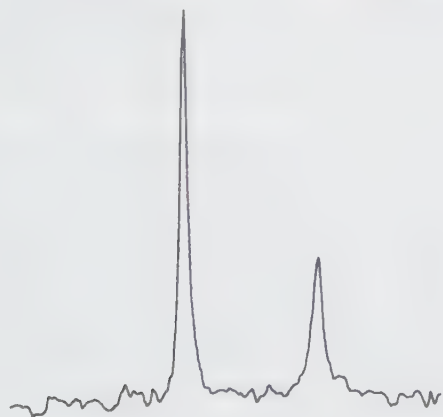
210 3250



186 136



178 22.9



168 5.7

δ [ppm] ← 212 210

$$\Delta\nu = 47.7 \text{ Hz}$$

5.3. ^{57}Fe - Kernresonanzspektroskopie

In der ersten Periode der Uebergangsmetalle enthält lediglich das Element Eisen ein Isotop mit der Kernspinkquantenzahl $\frac{1}{2}$. Isotopen mit höheren Spinkquantenzahlen sind bei einigen anderen Metallen der Periode zu finden, doch hat, mit Ausnahme von ^{59}Co , bisher kein weiterer Kern eine Bedeutung erlangt.

Auch bei ^{59}Co , dem ersten Kern der Kernresonanzspektroskopie sind bei Komplexen mit niedriger Symmetrie die Linienbreiten, bedingt durch das Kernquadrupolmoment, so gross ($> 10 \text{ kHz}$), dass dadurch die Genauigkeit der chemischen Verschiebung und damit der Wert der Information eingeschränkt wird.

Trotz dieser einzigartigen Stellung und der grossen Verbreitung des Eisens in metallorganischen und biologischen Komplexen sind vor Beginn dieser Arbeit erst wenige Messungen unternommen worden, weil das ^{57}Fe - Isotop neben einer kleinen natürlichen Häufigkeit (2.2%) ein kleines gyromagnetisches Verhältnis aufweist, so dass die Gesamtempfindlichkeit nur 0.4% derjenigen von ^{13}C ausmacht und damit sogar noch fünfmal weniger empfindlich als ^{15}N ist.

Zusätzliche Probleme stellen die niedrige Resonanzfrequenz und die langen Relaxationszeiten ¹⁾, weshalb auch schon mit Hilfe von ^{13}C - $\{^{57}\text{Fe}\}$ Doppelresonanzexperimenten an ^{57}Fe angereicherten Proben (80 - 90%) chemische Verschiebungen bestimmt wurden [71].

Die direkte Beobachtung dieser schwachen Kernresonanzsignale [95] wurde durch apparative Vorkehrungen und die Verwendung einer speziellen "steady-state" Pulstechnik [95a] ermöglicht. Obwohl diese Technik ohne besonderen Aufwand auch auf die Messung anderer Kerne mit ähnlichen Schwierigkeiten (z.B. ^{15}N) angewandt werden könnte, hat sie bis heute keine eigentliche Verbreitung gefunden. Es scheint daher sinnvoll, an dieser Stelle etwas näher darauf einzugehen.

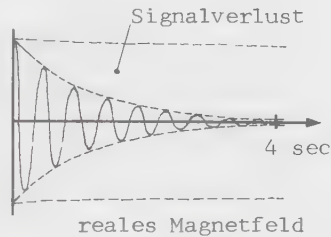
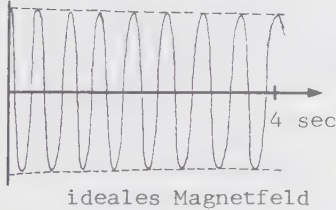
¹⁾ Bestimmt an $(\text{Butadien})\text{Fe}(\text{CO})_3$: $T_1 = (84,5 + 3,4) \text{ sec.}$

$T_2 = (56,7 + 2,6) \text{ sec.}$

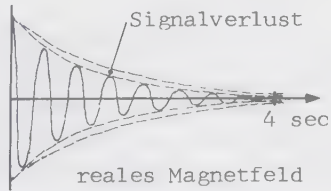
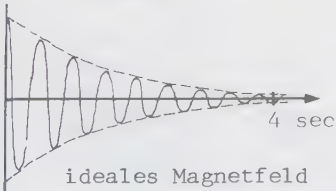
Quadriga-Fourier-Transform Pulstechnik

Kerne mit kleinem gyromagnetischem Verhältnis besitzen lange Relaxationszeiten, vor allem wenn dipolare Wechselwirkungen mit anderen Kernspins (hauptsächlich ^1H) fehlen. Die durch Magnetfeldinhomogenitäten bedingte Linienbreite übertrifft daher die natürliche Linienbreite bei weitem. Der damit verbundene Signalverlust lässt sich am deutlichsten an der Gegenüberstellung des freien Induktionsabfalls (FID) ¹⁾ zeigen:

a) $T_2 = 100 \text{ sec}$



b) $T_2 = 1 \text{ sec}$



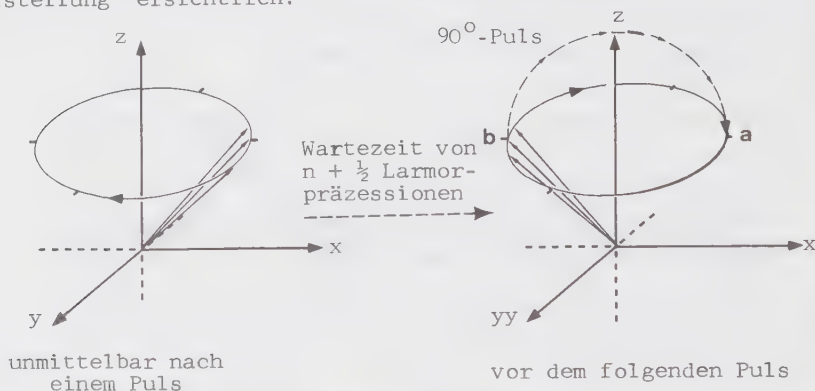
Dieses rasche Abklingen der x,y- Magnetisierung (oft als T_2^* bezeichnet) führt zu einem grossen Zeitverlust, da vor dem nächsten Anregungspuls die z- Magnetisierung (in Richtung des äusseren Magnetfeldes) zurückgebildet sein muss. Dieser Prozess wird durch die Zeitkonstante T_1 (longitudinale Relaxationszeit) bestimmt. Für alle Kerne gilt $T_1 \geq T_2$, d.h. bei $T_2 \gg T_2^*$ kann während des überwiegenden Teils der Messzeit kein Signal beobachtet werden. Dies erklärt auch den Unterschied zu Kernen

¹⁾ Spektrometersignal vor der Fouriertransformation

wie ^{13}C , welche in der Regel kurze Relaxationszeiten besitzen 0,1 bis 5 sec., in gewissen Fällen bis 40 sec.).

Unterwirft man nun das oben beschriebene System ($T_1 = T_2 \gg T_2^*$) einer raschen Folge von 90° -Pulsen, so wird nach einer gewissen Zeit ¹⁾ ein stationärer Zustand (steady-state) erreicht.

Die Lage der makroskopischen Magnetisierung ist aus folgender Darstellung ersichtlich:



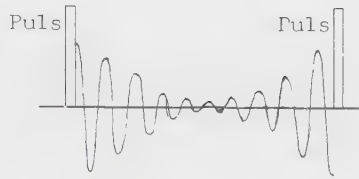
Aus dieser schematischen Darstellung ist ersichtlich, wie unempfindlich diese Methode gegenüber Magnetfeldinhomogenitäten ist: ein Spinpaket, welches rascher als die mittlere Larmorfrequenz präzessiert, wird vor dem nächsten Puls schon den Punkt b passiert haben, nach dem Puls allerdings mit Verspätung Punkt a passieren und vor dem dritten Puls genau in a anlangen. Ebenso wird ein langsamer präzessierendes Spinpaket refocussiert, solange die Änderung der Larmorfrequenz infolge Diffusion an einem anderen Ort in der Probe langsam ist verglichen mit der Pulsfolge.

Dieser Zusammenhang kann durch Variation der Pulsfolgefrequenz demonstriert werden, wie aus der Abbildung der entsprechenden FID's ersichtlich ist:

¹⁾ Zeitkonstante: $(T_1 + T_2)$.



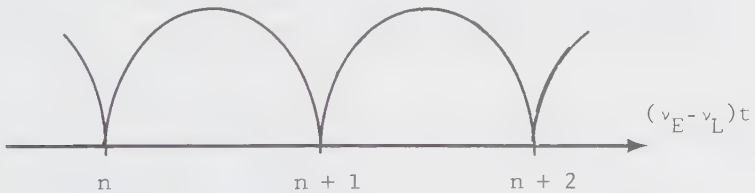
rasche Pulsfolge



langsame Pulsfolge

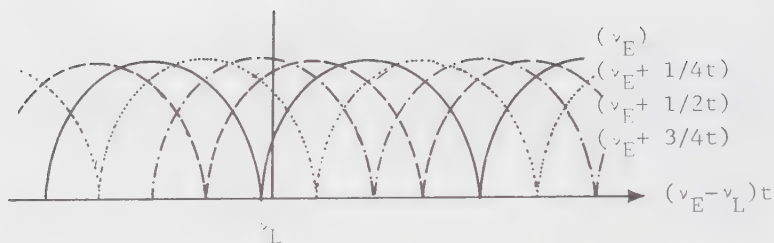
Eine zweite Bedingung für die Pulsfolgefrequenz (τ^{-1}) stellt die Larmorperiode (Differenz zwischen Einstrahl- und Resonanzfrequenz).

Ist sie ein ganzzahliges Vielfaches der Pulsfolge, wird kein Signal beobachtet. Das maximale Signal resultiert bei einem Verhältnis $(n + \frac{1}{2})$, wie aus folgendem Diagramm ersichtlich:



Liegt das Verhältnis zwischen n und $(n + \frac{1}{2})$, so wird zwar ein Signal mit verminderter Intensität beobachtet, aber mit einem gegenüber dem wahren Wert verschobenen Maximum, weil die beiden Flanken des Resonanzsignals ungleich stark angeregt werden und damit in der Fouriertransformation verschiedenes Gewicht erlangen.

Um nach einer noch unbekannten Resonanzfrequenz zu suchen, wird die sogenannte "Quadriga- Technik" [95d] verwendet. Sie gleicht die Gefahr einer zufälligen Fehlsetzung der Anregungsfrequenz durch deren systematische Variation aus: in vier unabhängigen, nacheinander ausgeführten Experimenten wird sie jeweils um einen Viertel der Pulsfolgefrequenz geändert:



Der addierte Intensitätsverlust aller vier Messungen beträgt etwa 30% verglichen mit vier Messungen bei optimalen Bedingungen, liefert aber gleichzeitig bei entsprechender Verarbeitung der Daten die genaue Position der gesuchten Linie.

Zusätzlich zur Pulsfolgefrequenz muss noch der Flipwinkel (α) des Anregungspulses optimiert werden. Die Abhängigkeit von der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit T_1 bzw. T_2 wird durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$\cos \alpha = \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 / \frac{T_1}{T_2} + 1 \right)$$

Wirksam ist somit die echte transversale Relaxationszeit T_2 und nicht die durch Magnetfeldinhomogenitäten zusätzlich verkürzte scheinbare Relaxationszeit T_2^* , welche die Linienbreite in konventionellen Spektren bestimmt. Andererseits macht diese Beziehung deutlich, dass diese Messtechnik empfindlich auf eine Verkürzung von T_2 bedingt durch chemischen Austausch reagiert, wie dies an den folgenden Grenzfällen demonstriert wird:

- a) sehr rascher chemischer Austausch, d.h. die Lebensdauer τ_1 der am dynamischen Gleichgewicht beteiligten Grenzstrukturen sind wesentlich kürzer als eine Larmorperiode. T_1 und T_2 werden dadurch gleichermaßen beeinflusst, beobachtet wird ein gemitteltes Signal.
- b) rascher chemischer Austausch, aber die Lebensdauer τ von mindestens einem der beteiligten Zustände ist länger als die

Larmorperiode und verkürzt damit T_2 um mehr als eine Größenordnung. Das immer noch gemittelte Resonanzsignal wird um den Faktor $\sqrt{T_1/T_2}$ schlechter, womit erklärt ist, weshalb in gewissen Fällen (vgl. Tabelle 8, Seite 80) kein ^{57}Fe -Signal trotz ausreichender Konzentration gefunden werden konnte.

- c) Langsamer chemischer Austausch, alle beteiligten Lebensdauern τ_i der beteiligten Molekülformen sind länger als die Aufbauzeit des stationären Zustandes (Zeitkonstante: $T_1 + T_2$). Bei genügender spektraler Auflösung ¹⁾ werden mehrere Signale beobachtet.

Als Standard wurde aus messtechnischen Gründen (Zeitaufwand) keine Eisenverbindung, sondern GeCl_4 (reine Flüssigkeit) gewählt, dessen Resonanzfrequenz in der Nähe liegt, temperaturabhängig ist und innert wenigen Minuten ermittelt werden kann. Zudem ist diese Frequenz mit hoher Präzision an die Resonanzfrequenz von ^2H in D_2O angeschlossen [95].

Als Nullpunkt, bzw. sekundärer Standard ²⁾, für die Skala der ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen wurde die Resonanzfrequenz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ebenfalls als reine Flüssigkeit, verwendet, da diese Probe gegenüber anderen Substanzen folgende Vorteile aufweist: höchste mögliche Konzentration, keine Lösungsmiteleinflüsse, kleiner Temperaturkoeffizient und ausgezeichnete Lage auf der Skala der chemischen Verschiebungen (fast alle anderen Verbindungen erhalten ein positives Vorzeichen).

Da die oft beschränkte Löslichkeit die Verwendung mehrerer Lösungsmittel erforderte, wurden Lösungsmittelleffekte und Konzentrationsabhängigkeit untersucht.

Während letztere im Bereich von 0,35 M bis 3 M innerhalb der Fehlergrenzen lag, wurden unterschiedliche Lösungsmittelleffekte beobachtet:

¹⁾ Der Abstand der Linien muss die Pulsrepetitionsrate übertreffen.

²⁾ Koridze [71] bezieht seine Messungen bisher auf Ferrocen.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$	(<u>1</u>)	$\delta_{\text{neat}}^{\text{CS}_2}$	= + 19 ppm
(Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$	(<u>13</u>)	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	= - 4 ppm
Ferrocen	(<u>60</u>)	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CS}_2}$	= + 28 ppm
Ferrocen	(<u>60</u>)	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{THF}}$	= + 3 ppm

Auch die Temperatureffekte sind vom Lösungsmittel abhängig:

Ferrocen	(<u>60</u>) in CS_2	0.5 ppm/K
	THF	0.6 ppm/K
	C_6H_6	0.9 ppm/K
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	(<u>70</u>) in H_2O	1.9 ppm/K

Chemische Verschiebungen

Der wichtigste Parameter der Kernresonanzspektroskopie ist die chemische Verschiebung (σ) der Resonanzsignale einer bestimmten Probe gegenüber einer Standardfrequenz oder Standardprobe. Die Variation dieses Parameters hängt von der elektronischen Umgebung des betreffenden Kerns ab und macht ihn damit zu einem wichtigen strukturchemischen Instrument, dessen Wert durch Hinzufügen neuer Daten ständig erhöht werden kann.

Die quantitative Erfassung der verschiedenen Einflüsse stösst aber mit steigender Kernordnungszahl auf zunehmende Schwierigkeiten, weil die räumliche Verteilung der Elektronen auch bei kleinen Molekülen nicht mehr exakt genug berechnet werden kann.

Die auf einem von Ramsey eingeführten Ansatz beruhende Aufteilung des Effektes auf mehrere Terme durch Saika und Slichter [96]

$$\sigma_i = \sigma_i^{\text{d}} + \sigma_i^{\text{p}} + \sum \sigma_{ij}$$

macht dies deutlich, weil σ^{d} und σ^{p} (diamagnetischer bzw. para-

magnetischer Einfluss der Elektronen in der Nähe des beobachteten Kerns) für schwere Kerne in ihrer Grösse vergleichbare, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen versehene Beiträge sind. Der Einfluss weiter entfernter Elektronen, im dritten Term ($\Sigma \sigma_{ij}$) zusammengefasst, hat nur geringe Bedeutung, da er um Größenordnungen kleiner ist. Damit wird σ zur Differenz von grossen, häufig nur abschätzbaren Termen und daher nur in gewissen Fällen theoretisch interpretierbar.

Weil der paramagnetische Term σ^P eine Summation über alle Anregungsenergien enthält, wird oft versucht, aus der Korrelation der chemischen Verschiebungen mit der ersten Anregungsenergie einer Reihe von Verbindungen den paramagnetischen und diamagnetischen Anteil an der chemischen Verschiebung zu ermitteln:

$$\sigma = A + J E \cdot B$$

So wurde für oktaedrische Co(III)- Komplexe eine gute lineare Korrelation der chemischen Verschiebung mit der Wellenlänge der charakteristischen, im sichtbaren Spektrum liegenden d-d Bande gefunden [97].

Ein gewisser Zusammenhang zwischen der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung und der Farbe der entsprechenden Komplexe fällt auf, doch sind die bisher bekannten Daten weit entfernt von einer quantitativen Korrelation. Andererseits führt die grosse strukturelle Variation sicher zu verschiedenen diamagnetischen Abschirmbeiträgen, wodurch eine Korrelation mit Anregungsenergien gestört wird.

Die ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen stimmen mit den intuitiv erwarteten Ladungen auf dem Zentralatom gut überein, wesentlich besser jedenfalls als die Mössbauer Isomerieverschiebungen [98] [99], welche lediglich vom Besetzungsgrad des 4s- Orbitals abhängen. Die Schlussfolgerung von Collins & Pettit [99], wonach die Mössbauer- Spektroskopie als Methode zur Untersuchung von Olefineisen- Komplexen ungeeignet sei, hat daher für die Kernresonanzspektroskopie keine Gültigkeit, was schon die relativ wenigen bis heute bekannten ^{57}Fe - chemischen Verschiebungen zeigen (Tabelle 8). So ist z.B. die Gruppe der $(\eta^4\text{-Dien})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-}$

Tabelle 8. ⁵⁷Fe-chemische Verschiebungen [δ , ppm]

Verbindung	Lsm., Konz. [M]	$\nu_{\text{Fe}}/\nu_{\text{Ge}} \text{ '}$	δ_{Fe}
Fe(CO) ₅	(1) neat liquid	0.928 155 42(15)	0.0
Fe ₃ (CO) ₁₂	(3) CH ₂ Cl ₂ , 0.08	- ^{p)}	
Zimtaldehyd-Fe(CO) ₄	(10) CH ₂ Cl ₂ , 0.4	0.928 164 (4)	9.2 ± 4
Cyclobutadien-Fe(CO) ₃	(11) C ₆ H ₆ , 0.7	0.927 614 1 (15)	-583.2 ± 1.5
Cyclopentadien-Fe(CO) ₃	(27) C ₆ H ₆ , 0.51	0.928 327 4 (20)	185.3 ± 2.0
Cyclohexadien-Fe(CO) ₃	(28) C ₆ D ₆ , 3.0	0.928 087 8 (4)	-72.9 ± 0.4
Butadien-Fe(CO) ₃	(13) C ₆ H ₆ , 2.9	0.928 155 95(40)	0.6 ± 0.4
Cycloheptadien-Fe(CO) ₃	(39) C ₆ H ₆ , 0.52	0.928 235 6 (9)	86.4 ± 0.9
Cycloheptatrien-Fe(CO) ₃	(40) C ₆ H ₆ , 0.83	0.928 312 8 (10)	169.6 ± 1.0
o-Chinodimethan-Fe(CO) ₃	(41) C ₆ H ₆ , 0.47	0.928 427 5 (10)	293.2 ± 1.0
Cyclooctatetraen-Fe(CO) ₃	(42) C ₆ H ₆ , 0.67	0.928 434 3 (9)	300.5 ± 0.9
Norbornadien-Fe(CO) ₃	(16) C ₆ H ₆ , 0.60	0.928 510 0 (10)	382.0 ± 1.0
1,5-Cyclooctadien-Fe(CO) ₃	(17) C ₆ H ₆ , 0.58	0.928 508 5 (12)	380.4 ± 1.2
6,6-Diäthylfulven-Fe(CO) ₃	(43) C ₆ H ₆ , 0.60	0.928 702 3 (20)	589.2 ± 2.0
Tropon-Fe(CO) ₃	(44) C ₆ H ₆ , 1.0	0.928 943 7 (15)	849.3 ± 1.5
Phenylbutenon-Fe(CO) ₃	(38) C ₆ H ₆ , 0.6	0.929 604 8 (15)	1561.6 ± 1.5
Allyl-Fe(CO) ₃ J	(15) C ₆ H ₆ , 2	- ^{a)}	
[Cyclohexadienyl-Fe(CO) ₃][BF ₄]	(44) CF ₃ COOH	-	1127.8 ³⁾
Cycloheptatrien-Fe ₂ (CO) ₆	(46) CH ₂ Cl ₂ , 0.16	0.928 367 3 (25)	228.3 ± 2.5
[Cycloheptadienyl-Fe(CO) ₃][CF ₃ CO ₂]	(45) CF ₃ CO ₂ H, 0.8	0.929 014 5 (7)	925.6 ± 0.7
(Tetracyclopropylbutatrien)-Fe ₂ (CO) ₆	(47) C ₆ H ₆ , 0.21	0.928 600 6 (8)	479.6 ± 0.9

Isobutenyl- CpFe(CO) ₂	(48)	CS ₂	-	959.1 ³⁾
[Cyclopentadienyl-Fe(CO) ₂] ₂	(49)	CH ₂ Cl ₂ , 0.3		
(Butadien) ₂ -Fe(CO)	(50)	C ₆ H ₆ , 0.75		
Ferrocen	(60)	CS ₂ , 1.0	0.929 465 7 (5)	1411.7 ± 0.5
Acetyl-ferrocen	(61)	THF, 1.0	0.929 603 4 (4)	1560.1 ± 0.4
Benzoyl-ferrocen	(62)	THF, 0.5	0.929 785 4 (7)	1756.1 ± 0.7
Diacetyl-ferrocen	(63)	CH ₂ Cl ₂ , -	0.929 833 6 (7)	1808.1 ± 0.7
[Triferrocenyl- cyclopropenium][BF ₄]	(64)	CH ₂ Cl ₂ , 0.32	-	1986.4 ³⁾
[Diferrocenyl-methylum][BF ₄]	(65)	CH ₂ Cl ₂ , 0.08	0.929 920 0 (14)	1901.2 ± 1.4
[Ferrocenyl-CH ⁺ CH ₃][HSO ₄]	(66)	H ₂ SO ₄	0.930 266 6 (25)	2274.5 ± 2.5
[Ferrocenyl-CH ₂][HSO ₄]	(67)	H ₂ SO ₄	-	1340.5 ³⁾
[Ferrocen-H ⁺][BF ₃ OH]	(68)	BF ₃ ·H ₂ O	-	1035.7 ³⁾
K ₄ [Fe(CN) ₆]	(70)	KOH, 1.0	- ²⁾	459.5 ³⁾
[Fe(H ₂ O) ₆][SO ₄]	(71)	H ₂ SO ₄ , 1.5	0.930 473 0 (10)	2497.0 ± 1
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	(72)	H ₂ O, 0.6	- ²⁾	

1) Der angegebene Vertrauensbereich entspricht der dreifachen Standardabweichung.

2) Kein Resonanzsignal gefunden.

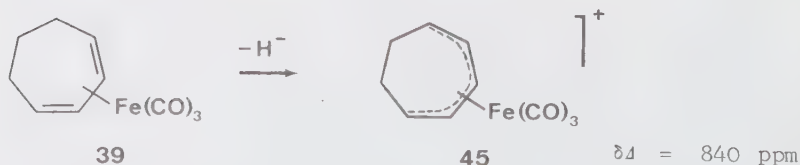
3) Daten aus Ref.[71], die aufgeführten Werte sind nach folgender Formel umgerechnet:

$$\delta(\text{Fe}(\text{CO})_5) = \delta(\text{Ferrocen}) * 1.00156 + 1560.06$$

Komplexe über einen Bereich von mehr als 800 ppm verteilt, auch wenn man Vertreter mit starken π - Akzeptorliganden wie (Tropon)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (44) oder (6,6-Diphenylfulven)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (43) nicht mit einschliesst.

In Kapitel 3.2.4. (Seite 49) wird diese deutliche Strukturabhängigkeit mit dem Einfluss des "Dienöffnungswinkels" erklärt. Ob dieser Effekt für die erstaunlich niedrige Resonanzfrequenz ($\delta_{57\text{Fe}} = -583$ ppm) von (Cyclobutadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (11) allein verantwortlich ist, kann bisher nicht entschieden werden, da einerseits eine quantitative Korrelation des Dienöffnungswinkels mit der ^{57}Fe - chemischen Verschiebung mangels ausreichender Röntgenstrukturdaten nicht möglich ist und andererseits bisher kein weiterer Eisenkomplex mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung gefunden wurde.

Die noch grössere Abweichung eines $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - Komplexes (allerdings in die entgegengesetzte Richtung) am Beispiel von (38) wurde bereits als Anstoss zur Ueberprüfung der "Dientauglichkeit" von Heterodienliganden erwähnt (S. 48/49). Das Akzeptorvermögen dieses Liganden erreicht dasjenige von zwei Cyclopentadienylliganden, wenn man die ^{57}Fe - chemische Verschiebung hauptsächlich Ladungseffekten zuschreiben darf. Diese Annahme stützt sich unter anderem auf die relativen chemischen Verschiebungen zu höheren Frequenzen bei der Hydridabspaltung aus Dien- Komplexen:



Auch die von Hoffmann [29] aufgrund von MO- Rechnungen gemachte Voraussage (vgl. Seite 22), dass eine verstärkte π - Akzeptoreigenschaft eines Olefinliganden die Bindungswinkel zwischen

den Carbonylliganden verkleinert, findet ihre Bestätigung in den ^{57}Fe -Resonanzen, wie folgende Gegenüberstellung der gemittelten CO- Valenzwinkel und ^{57}Fe - chemischen Verschiebungen zeigt:

Ligand	$\delta^{57}\text{Fe}$ [ppm]	$\overline{\nu}_{\text{Fe}-\text{CO}}$	Lit.
1,3-Cyclohexadien	- 73	98,3 ⁰ ¹⁾	[72]
Cyclooctatetraen	+ 300	98,0 ⁰	[100]
Tropon	+ 849	83,3 ⁰	[101]

Substitutionen an Cyclopentadienylliganden des Ferrocens ergeben ebenfalls zum Teil grosse Verschiebungen zu höheren Frequenzen:

	[ppm]
Acetyl-ferrocen (<u>61</u>)	+ 221
Benzoyl-ferrocen (<u>62</u>)	+ 273
1,1'-Diacetyl-ferrocen (<u>63</u>)	+ 551

Die α -Ferrocenylcarboniumionen werden durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in zwei Gruppen geteilt: Das Triferrocenyl-cyclopropenium- Ion (64) und das Diferrocenyl-methylum- Ion (65) weisen gegenüber Ferrocen grosse positive Verschiebungen auf ($\delta^{57}\text{Fe} = + 366$ bzw. $+ 739$ ppm), während FcCHCH_3^+ (66) und FcCH_2^+ (67) um ähnliche Beträge in die entgegengesetzte Richtung verschoben sind ($\delta^{57}\text{Fe} = - 219$ bzw. $- 524$ ppm). Diese entgegengesetzten grossen Effekte repräsentieren die beiden möglichen Stabilisierungen von α -Ferrocenylcarboniumionen (vgl. Diskussion in der Literatur [102] [103] [104]):

- a) Umwandlung des substituierten Cyclopentadienylliganden in einen η^6 - koordinierten Fulvenliganden, welcher allerdings gegenüber dem η^5 - Cyclopentadienylliganden eine verringerte π - Akzeptorfähigkeit besitzt ²⁾;

1) Wert aus der Röntgenstrukturanalyse von (58).

2) Fulven besitzt im Gegensatz zum Cyclopentadienylanion keine Aromatizität.

daher eine chemische Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen.

Ob beim "protonierten Ferrocen" (68) ein ähnlicher Effekt wirksam ist, kann nicht entschieden werden, da von dieser Verbindung keine weiteren Strukturdaten bekannt sind.

Auch die in der Literatur [102] mitgeteilte chemische Verschiebung ist mit Zurückhaltung zu verwenden, da sie bis heute nicht durch eine direkte Beobachtung der Resonanz bestätigt werden konnte.

- b) Der Fall des elektronegativ substituierten, sonst aber ungestörten Ferrocens zeigt sich am deutlichsten im Triferrocenyl-cyclopropenium-Ion (64). Das Cyclopropenium-Ion an sich ist schon resonanzstabilisiert durch seinen aromatischen Zustand. Jeder der drei Ferrocenylsubstituenten spendet somit lediglich aus seinem Elektronenreichtum einen kleinen Beitrag an den Ausgleich der positiven Ladung. Im Diferrocenylmethylum-Ion (65) wird nur eine ^{57}Fe -Resonanzlinie für die beiden verschiedenen Ferrocenylsysteme (^1H -NMR !) beobachtet. Der chemische Austausch der beiden Zentralatome ist somit rasch und beeinträchtigt die ^{57}Fe -Messung nicht. Da eine Spekulation über die Lage der beiden beteiligten Resonanzlinien angesichts der wenigen Vergleichsdaten fragwürdig ist, muss vorläufig auf eine Rationalisierung dieses Wertes verzichtet werden.

Die Beobachtung von ^{57}Fe -Signalen kann verunmöglicht werden, wenn ein Komplex zwischen verschiedenen Strukturen fluktuiert. Liegt ein sehr rascher Prozess vor (vgl. oben), oder sind die beiden Grenzformen magnetisch äquivalent bezüglich dem Zentralatom, wie z.B. in (η^4 -Cycloheptatrien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (40), so wird die Messung nicht beeinträchtigt:



Erreicht die Lebensdauer von einem der beteiligten, nicht äquivalenten Zuständen jedoch die Grössenordnung der Larmorperiode, sinkt die Empfindlichkeit einer Probe rasch unter die Nachweisgrenze.

Grenzfälle, wo trotz vermindelter Empfindlichkeit noch ein Signal gefunden wurde, sind $K_4[Fe(CN)_6]$ (70), und (η^2 -Zimtaldehyd)- $Fe(CO)_4$ (10). In beiden Fällen sind Austauschphänomene zu erwarten oder nachgewiesen [105].

5.4. Kristallstrukturbestimmung von [Dicarbonyl(1-methyl-8-acetyl-2-oxo-3-ferrabicyclo[3.3.0.]octan-4-on)]₂

Kristalldaten:

Formel $C_{22}H_{24}Fe_2O_{10}$, Formelgewicht 560.13; Kristallsystem triklin, Gittertyp primitiv, Raumgruppe P_1 ; Zellkonstanten (pm, Standardabweichung in Klammer): $a = 812.99(0.32)$, $b = 884.97(0.35)$, $c = 937.37(0.40)$
 $\alpha = 83.586(0.033)$, $\beta = 66.147(0.032)$, $\gamma = 68.020(0.031)$; berechnete Dichte: 1.64 g/cm^3 ; die Elementarzelle von 0.5713 nm^3 enthält die dimere Komplexverbindung einmal; Kristalle orange.

Diffraktometerdaten:

Die zur Strukturbestimmung notwendigen Beugungsintensitäten wurden mit einem Syntex-P2₁-Vierkreisautodiffraktometer (ω -scan) gemessen. Messbereich $0-50^\circ$ (2θ), Messtemperatur 18° , Strahlung Mo-K α .

Bestimmung der Struktur:

Anzahl gemessener Reflexe 2178, davon 92 Standard- Reflexe. Anzahl als beobachtet angenommene Reflexe 2051. Ein Reflex wurde als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser war als das 1.96-fache der Standardabweichung. Die Phasen wurden mit Hilfe des Computer- Programms MULTAN bestimmt [106]. Der Phasensatz mit der besten "Figure of Merit" führte über eine

Fourier- Berechnung zur Struktur. Die Optimierung der Atomparameter wurde mit "full matrix least squares" durchgeführt. Nach 7 Zyklen betrug der R- Wert 0.013.

Alle Atomparameter, mit Ausnahme derjenigen der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Die berechneten Parameter der Wasserstoffatome wurden in den letzten 4 Zyklen der "kleinst-Quadrate"- Verfeinerung als variable Grössen mitgeführt. Sie konnten in einer Differenz- Fourier- Berechnung ohne weiteres identifiziert werden.

Diskussion der Struktur:

Der Kern des dimeren Komplexes besteht aus einem leicht rhomboedrischen Cluster mit zwei Eisen und zwei Sauerstoffatomen. Die beiden Distanzen zwischen Eisen und Sauerstoff sind mit 206 und 194 pm deutlich verschieden. Die Anordnung der übrigen Liganden um die beiden Zentralatome ist nahezu oktaedrisch. Alle Abstände sind in guter Uebereinstimmung mit entsprechenden Werten vergleichbarer Komplexe. Bemerkenswert ist der brückenbildende Sauerstoff, welcher zwar deutlich von einem planeren sp^2 - Zentrum abweicht (Valenzwinkel: 102° , 111° , und 132°), jedoch keine tetraedrische sp^3 - Struktur besitzt. Es ist jedoch möglich, dass diese Verzerrung durch die Dimerenbildung bedingt ist. Eine Eisen-Eisen Wechselwirkung liegt nicht vor, da der Fe,Fe- Abstand mit 312 pm zu gross ist. Die C,H- Abstände sind in Tabelle 10 nicht wiedergegeben, da die Standardabweichungen zu gross sind.

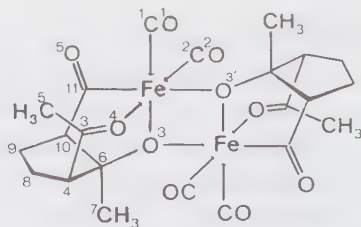


Tabelle 9. Koordinaten der Atome ¹⁾ (Standardabweichungen x 10000) und isotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichung x 10

Atom	x	y	z	B
Fe	.63413(7)	.89823(5)	.34299(5)	
O(1)	.9520(4)	.5902(3)	.2105(4)	
O(2)	.3841(4)	.7692(4)	.2906(3)	
O(3)	.4396(3)	1.1125(2)	.4192(2)	
O(4)	.8252(3)	.9925(3)	.3479(3)	
O(5)	.7696(5)	.9059(4)	.0115(3)	
C(1)	.8269(5)	.7102(4)	.2672(4)	
C(2)	.4805(5)	.8193(4)	.3163(4)	
C(3)	.8136(5)	1.1363(4)	.3374(4)	
C(4)	.6566(5)	1.2730(4)	.3070(4)	
C(5)	.9686(6)	1.1752(6)	.3567(5)	
C(6)	.4832(5)	1.233(4)	.3131(4)	
C(7)	.3048(6)	1.3880(5)	.3507(6)	
C(8)	.7370(7)	1.3332(6)	.1404(5)	
C(9)	.6770(9)	1.2605(6)	.0392(5)	
C(10)	.5564(6)	1.1628(4)	.1466(4)	
C(11)	.6718(5)	.9801(4)	.1359(4)	
H(51)	1.0860(94)	1.1315(77)	.2977(74)	9.3(19)
H(52)	.9711(112)	1.1625(92)	.4794(98)	15.6(26)
H(71)	.1984(57)	1.3651(43)	.3488(41)	3.18(8)
H(72)	.3226(59)	1.4744(52)	.2730(49)	5.15(10)
H(73)	.2772(58)	1.4332(48)	.4405(49)	4.3(10)
H(41)	.6234(59)	1.3515(52)	.3699(49)	4.8(10)
H(53)	.9659(92)	1.2650(82)	.3356(72)	8.6(19)
H(101)	.4374(55)	1.1759(44)	.1285(43)	3.5(8)
H(81)	.6656(65)	1.4498(55)	.1466(50)	5.5(11)
H(82)	.8743(66)	1.2900(51)	.1031(48)	4.8(10)
H(91)	.5956(66)	1.3444(57)	-.0109(54)	5.9(11)
H(92)	.7831(60)	1.1954(49)	-.0377(48)	4.2(10)

Tabelle 10.

Anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichung x 100)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₂₃	B ₁₃
Fe	2.63(2)	2.15(2)	2.71(2)	-.91(2)	-1.13(2)	-.02(1)
O ₁	4.46(14)	3.10(12)	5.51(15)	.11(12)	-1.34(12)	-.62(11)
O ₂	5.14(15)	5.29(15)	4.99(15)	-3.00(13)	-2.32(12)	-.41(11)
O ₃	2.55(10)	2.06(9)	2.58(9)	-.82(8)	-1.07(8)	.23(7)
O ₄	2.52(10)	2.73(10)	3.12(10)	-1.00(8)	-1.15(8)	.27(8)
O ₅	6.77(18)	4.49(14)	2.87(12)	-1.08(14)	-.78(12)	-.40(10)
C ₁	3.58(17)	3.01(16)	3.46(16)	-1.41(14)	-1.36(14)	.31(13)
C ₂	3.46(17)	2.69(14)	3.01(15)	-1.17(13)	-.92(13)	-.40(12)
C ₃	2.65(14)	3.06(15)	2.16(13)	-1.21(12)	-.76(11)	-.02(10)
C ₄	3.07(15)	2.22(13)	2.80(14)	-1.09(12)	-1.24(12)	.03(11)
C ₅	3.19(18)	3.81(19)	4.40(20)	-1.73(15)	-1.92(16)	.34(16)
C ₆	3.05(15)	2.12(13)	3.08(15)	-1.08(12)	-1.69(12)	.58(11)
C ₇	3.20(17)	2.66(15)	4.84(21)	-.97(14)	-1.91(16)	.69(15)
C ₈	4.11(21)	3.97(19)	4.07(19)	-2.14(17)	-1.70(16)	1.25(15)
C ₉	7.25(30)	4.64(22)	3.14(18)	-3.32(22)	-2.08(21)	1.13(17)
C ₁₀	3.97(17)	3.08(15)	2.99(15)	-1.60(14)	-1.95(14)	.60(12)
C ₁₁	3.65(17)	3.48(16)	3.04(16)	-1.57(14)	-1.30(14)	-.03(13)

ORTEP-Darstellung des Komplexes ¹⁾:



¹⁾ nur eine Hälfte des dimeren Komplexes.

Tabelle 11. Abstände [pm] und Winkel [°]

FeO ₃ 193.7	FeC ₁₁ 193.8	O ₅ C ₁₁ 120.6	C ₆ C ₇ 152.0
FeO ₃ ' 206.2	O ₁ C ₁ 115.1	C ₃ C ₄ 149.5	C ₆ C ₁₀ 153.8
FeO ₄ 203.6	O ₂ C ₂ 114.3	C ₃ C ₅ 150.4	C ₈ C ₉ 151.6
FeC ₁ 177.3	O ₃ C ₆ 142.0	C ₄ C ₆ 155.5	C ₉ C ₁₀ 153.8
FeC ₂ 174.8	O ₄ C ₃ 123.6	C ₄ C ₈ 154.8	C ₁₀ C ₁₁ 152.6
O ₃ FeO ₃ 77.6	C ₁ FeC ₂ 89.0	FeC ₂ O ₂ 176.4	C ₄ C ₆ C ₇ 110.1
O ₃ FeO ₄ 86.2	C ₁ FeC ₁₁ 92.1	O ₄ C ₃ C ₄ 124.5	C ₄ C ₆ C ₁₀ 102.1
O ₃ FeC ₁ 175.1	C ₂ FeO ₃ ' 102.5	O ₄ C ₃ C ₅ 117.4	C ₇ C ₆ C ₁₀ 112.3
O ₃ FeC ₂ 95.3	C ₂ FeC ₁₁ 85.6	C ₄ C ₃ C ₅ 118.2	C ₄ C ₈ C ₉ 106.8
O ₃ FeC ₁₁ 85.9	C ₁₁ FeO ₃ ' 162.2	C ₃ C ₄ C ₆ 116.5	C ₈ C ₉ C ₁₀ 106.7
O ₄ FeO ₃ ' 83.9	FeO ₃ Fe' 102.4	C ₃ C ₄ C ₈ 110.2	C ₆ C ₁₀ C ₉ 105.7
O ₄ FeC ₁ 89.3	FeO ₃ C ₆ 111.0	C ₆ C ₄ C ₈ 104.3	C ₆ C ₁₀ C ₁₁ 110.3
O ₄ FeC ₂ 173.6	C ₆ O ₃ Fe' 131.7	O ₃ C ₆ C ₄ 114.7	C ₉ C ₁₀ C ₁₁ 113.0
O ₄ FeC ₁₁ 88.3	FeO ₄ C ₃ 128.1	O ₃ C ₆ C ₇ 109.6	FeC ₁₁ O ₅ 128.4
C ₁ FeO ₃ ' 103.8	FeC ₁ O ₁ 176.5	O ₃ C ₆ C ₁₀ 108.0	FeC ₁₁ C ₁₀ 110.3

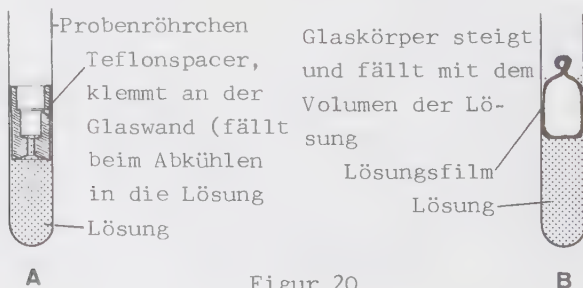
6. Experimenteller Teil

6.1. Messtechnik:

^1H - Spektren wurden entsprechend den Anforderungen der zu lösenden Probleme bei 60, 90, 100 oder 200 MHz (Geräte Varian T-60, Em 390, XL-100-15, XL-200) in 5 mm Probenröhrchen aufgenommen.

Die ^{13}C - Spektren wurden auf FT- Spektrometern der Firma Varian (XL-100-15, XL-100-12 und XL-200) in 10, 12 oder 18 mm Probenröhrchen bei 25.2 bzw. 50.4 MHz mit den üblichen [32] Bedingungen gemessen. Aus Rücksicht auf die Labilität der bearbeiteten Verbindungen in gewissen Lösungsmitteln, insbesondere Chlormethan, wurden für die meisten Messungen d_6 - Benzol oder d_2 -Methylenchlorid verwendet (letzteres Lösungsmittel vor allem für Messungen bei erniedrigten Temperaturen). Für Tieftemperaturaufnahmen ($< 200\text{ K}$) gelangte Freon 21 (CH_2Cl_2), mit 10% d_1 -TMS als Referenz zur Spektrometerstabilisierung, zur Anwendung.

Ein spezielles Problem bot die Sauerstoffempfindlichkeit der Substanzen. Der übliche Probenröhrchenverschluss, ein dünnwandiges Kunststoffhäubchen, garantierte auch bei Abfüllen und Verschliessen unter Schutzgas sowie zusätzlichem Umwickeln mit Parafilm keine ausreichende Inertgasatmosphäre. Bessere Verschlüsse wurden in der Verwendung von Normalschliffen und schliesslich SVL- Verschraubungen mit Teflondichtungen gefunden. Den weitaus besten Schutz gewährte aber ein für andere Zwecke entwickeltes Teilchen: Anstelle der Teflon- spacer (vgl. Figur 20, A), welche die Bildung von Wirbeln und Luftblasen bei der Probenrotation vermeiden, wurde ein schwimmender Glashohlkörper verwendet:



Figur 20

Der dünne Film zwischen Probenröhrchen und Glaskörper (Figur 20, B) verhindert den direkten Kontakt zwischen der Messlösung und dem durch den Verschluss langsam eindringenden Sauerstoff, der sich gewissermassen erst durch diesen Film durchreagieren muss. Die Idee dieses Schwimmkörpers wurde später von der Firma Varian zum Patent angemeldet, allerdings nur für Probenröhrchen mit grossen Durchmessern (18 mm). Kleinere Probenröhrchen (insbesondere 10 mm) erlauben nämlich nicht mehr die Verwendung eines Glaskörpers, welcher aus einem normalen dünnwandigen Rohr (Wandstärke 1mm) hergestellt wird, weil das Gewicht den Auftrieb in organischen Lösungsmitteln übertrifft. Gute Resultate wurden hier mit extrem dünnwandigen, in eine Kohleform geblasenen Hohlkörper mit flachem Boden, erzielt.

Da die uns zur Verfügung gestandenen kommerziellen Spektrometer keine Messungen bei sehr niedrigen Frequenzen gestatteten, wurden die ^{57}Fe - Spektren von A. Schwenk und J. Kronenbitter am Physikinstitut der Universität Tübingen auf einem speziell für schwache Kernresonanzsignale im Frequenzbereich 1 bis 4.5 MHz entwickelten Pulsspektrometer [65] gemessen. Das statische Magnetfeld von 2.114 T (entsprechend 90 MHz Protonen-Larmorfrequenz) eines Bruker B - E45 Elektromagneten wird durch ein H_2O - Signal extern stabilisiert. Mit Hilfe von 12 elektrischen Gradienten kann die Feldinhomogenität auch über das grosse Probenvolumen (22 mm Durchmesser, 40 mm Füllhöhe) unter 10^{-6}T gehalten werden. Die Messungen wurden an ruhenden Proben normalerweise bei 300 K ausgeführt. Um Zersetzungen der Komplexe zu vermeiden, wurden die Lösungen unter Schutzgas über wenig Alox (bei ionischen Komplexen: mikrokristalline Cellulose) direkt in eine dünnwandige Pyrexampulle 22 mm Aussendurchmesser, 1 mm Wandstärke) filtriert, entgast und abgeschmolzen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, blieben die Komplexe in Lösung monatelang stabil.

Als Standardparameter wurden folgende Werte verwendet:

flip-angle α	:	60°	(optimal für $T_1/T_2 = 3$)
repetition rate	:	83 Hz	(= 12.05 ms)
receiver-off-time	:	2 ms	
spectral width	:	4000 Hz	
data points	:	1024	
accumulation time	:	4 h ... 48 h	

6.2. Arbeiten unter Schutzgas:

Metallorganische Synthesen zeichnen sich in der Regel durch mässige Ausbeuten und Produktgemische aus. Für spektroskopische Untersuchungen genügt die Reinheit nach den üblichen Aufarbeitungsmethoden (Filtration und Kristallisation bei tieferen Temperaturen) in den seltensten Fällen.

Wiederholte fraktionierte Kristallisation scheidet als zusätzliche Reinigungsmethode für grössere Mengen aus, weil damit die effektive Ausbeute nochmals sinken würde.

Als Reinigungsmethoden wurden daher ausschliesslich die Sublimation bzw. Destillation im Hochvakuum und die Säulenchromatographie verwendet. Die Sauerstoffempfindlichkeit der bearbeiteten Verbindungen erforderte generelles Arbeiten unter Schutzgas, wofür sich kommerzieller, nachgereinigter Stickstoff (99.999% von Sauerstoff- und Wasserstoffwerke Luzern) ohne nachfolgende Nassreinigungsanlage in jeder Hinsicht bewährte.

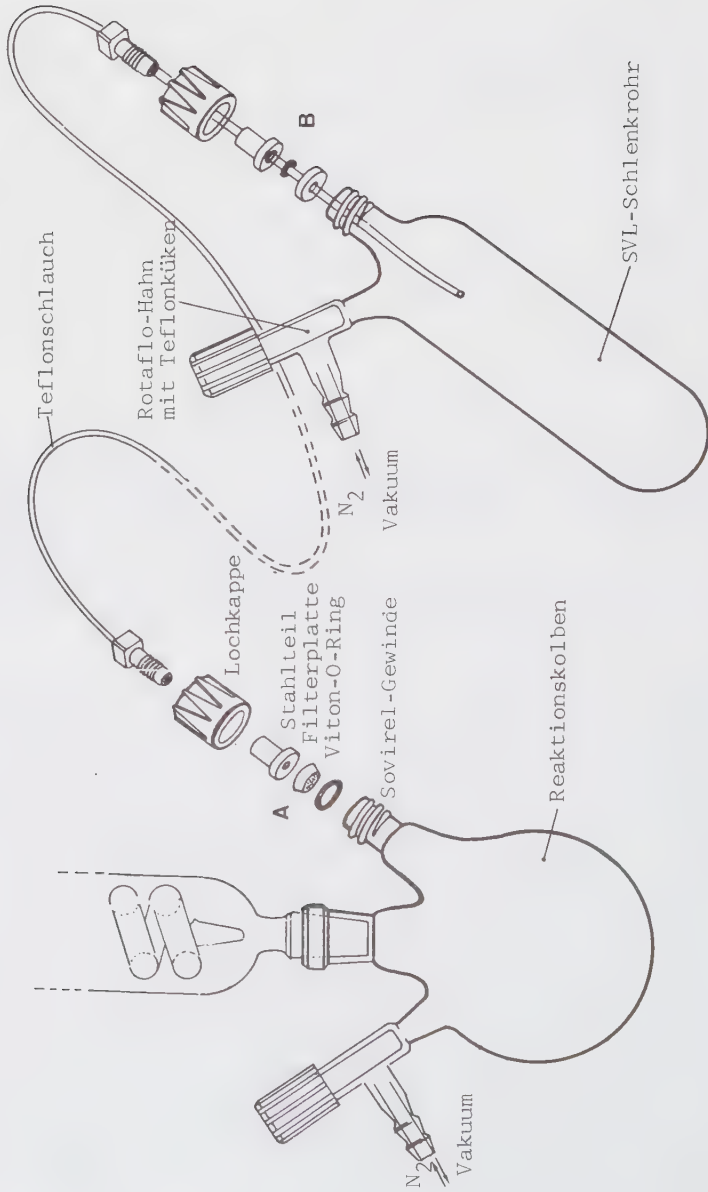
Die verwendeten Lösungsmittel wurden in der Regel ohne vorherige Reinigung nur mit Stickstoff gesättigt (Pentan, Benzol, Methylenchlorid, Ether). Bei feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen oder Verdacht auf störende Lösungsmittelverunreinigungen (Peroxide in THF, Wasser in Diethylether, Olefine in Pentan und Hexan) wurde über CaH_2 oder LiAlH_4 rückflusiert und abdestilliert oder über aktiviertes Aluminiumoxid eluiert. Es zeigte sich jedoch, dass die Verluste infolge Zersetzung der Komplexe durch Lösungsmittelverunreinigungen bei raschem Arbeiten und Vermeiden von zu grossen Lösungsmittelmengen geringer waren, als bei der wesentlich

zeitraubenderen Arbeitsweise unter Einhaltung sämtlicher Vorsichtsmassnahmen. Die traditionellen Schlenkapparaturen wurden daher nach anfänglicher Verwendung durch andere, neu entwickelte Glas- und Kunststoffgeräte ersetzt, welche raschere und flexiblere Handhabung sowie einfachere Reinigung ermöglichten, weil schwer zu reinigende Teile gezielt auswechselbar und billig sind (Filterplättchen und Transferschläuche). Hervorzuheben ist auch die konsequente Vermeidung von Fett als Dichtungsmittel. Im nachfolgenden Abschnitt sind die, meist für verschiedene Zwecke einsetzbaren, neuen Geräte in Standardapparaturen zusammengefasst dargestellt und kommentiert.

Apparatur I. Reaktionskolben mit direkter Filtration

Der seitliche Hahn (Rotaflö GP 6/13), dessen Küken ganz herausgeschraubt werden kann, erlaubt die Zugabe von flüssigen Reagentien (mittels einer Spritze oder Pipette) und von Lösungsmitteln (via Teflonschlauch aus dem Lösungsmittelbehälter, vgl. Apparatur III). Der Rückflussskühler (sofern notwendig) wird durch eine Gassperre (z.B. Quecksilberrückschlagventil, in der Darstellung weggelassen) abgeschlossen.

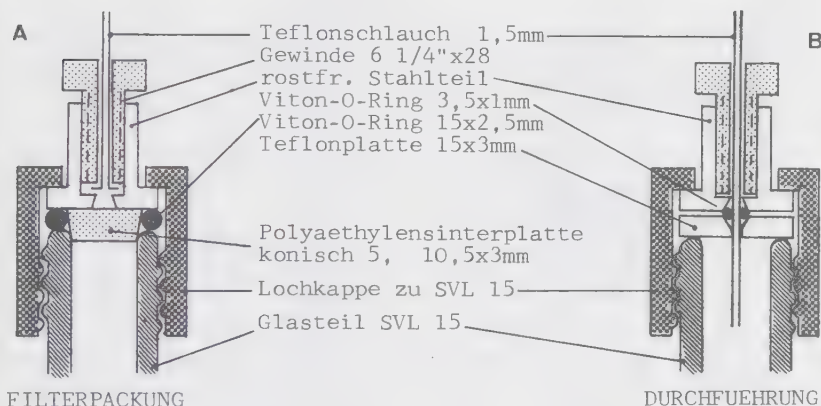
Die Filtration nach beendeter Reaktion wird durch langsames Kippen des Reaktionsgefässes bewerkstelligt und durch Unterdruck im Auffanggefäss (Schlenkrohr) beschleunigt. Wird nicht nur das Filtrat, sondern auch der SVL- Filterrückstand benötigt, empfiehlt es sich, den Transferteflonschlauch im Schutzgasgegenstrom auf ein zweites, mit reinem Lösungsmittel gefülltes SVL- Schlenkrohr zu schrauben. Wird die SVL- Lochkappe leicht gelockert, lässt sich der Teflonschlauch in der Durchführung bewegen und in das Lösungsmittel absenken. Durch Umkehr der Druckverhältnisse (Unterdruck im Reaktionskolben, Ueberdruck im Schlenkrohr) fliesst das Lösungsmittel zurück und wäscht das Filterplättchen frei. Als Filterplättchen wurden gesinterte Polyethylenscheibchen eingesetzt, welche aus einer kommerziellen Platte gestanzt und anschliessend konisch gedrückt wurden. Für aggressive Medien können auch gesinterte Teflonscheibchen verwendet werden, doch genügt Polyethylen für die meisten Arbeiten.



APPARATUR I

Die gleiche Apparatur kann zur diskontinuierlichen Extraktion oder Umkristallisation bei tiefen Temperaturen verwendet werden.

Technische Details: Schnittzeichnungen



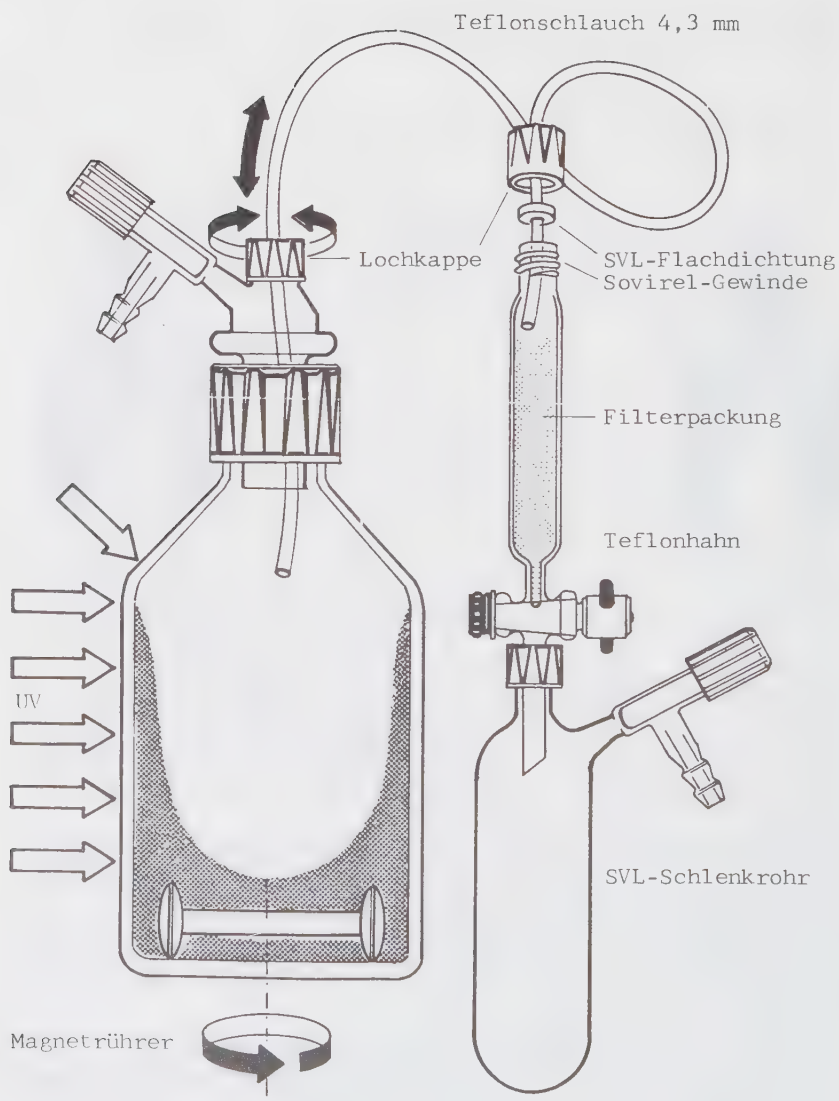
Apparatur II. Bestrahlungsgefäß mit indirekter Filtration

Da in vielen photochemischen Ansätzen eine Bestrahlung durch Pyrexfilter ausreichte, wurde hauptsächlich eine externe Lampenposition verwendet, wobei Strahlungsquelle und Reaktionsgefäß in ein reflektierendes, mit Kühlmittel gefülltes Gefäß gestellt wurden.

Eine optimale Exposition der zu bestrahlenden Reaktionslösung wurde durch Verwendung einer grossen Schraubdeckel- Pyrexflasche erreicht, welche höchstens zu einem Drittel gefüllt wurde.

Ein grosser Magnetührstab (Typ Circulus), in Rotation versetzt (> 1500 U/min.), schleudert die Lösung als Film bis zur Oeffnung der Flasche.

Die Vorteile dieser Methode liegen in der Unempfindlichkeit gegenüber Festkörperteilchen (welche bei metallorganischen Bestrahlungsansätzen oft entstehen) und der Möglichkeit, unter Druck zu arbeiten (≤ 1 bar). Nach der Bestrahlung kann der Inhalt des Reaktionsgefäßes durch Absenken(nach Lockern der Verschraubung)



APPARATUR II

des Transfer- Teflonschlauches über eine geeignete Filterpackung in ein SVL- Schlenkrohr invers filtriert werden.

Verwendet man einen weiten Teflonschlauch (4.3 mm), kann als Durchführungsdichtung eine kommerzielle, teflonummantelte SVL- Flachdichtung eingesetzt werden.

Apparatur III. Säulenchromatographie

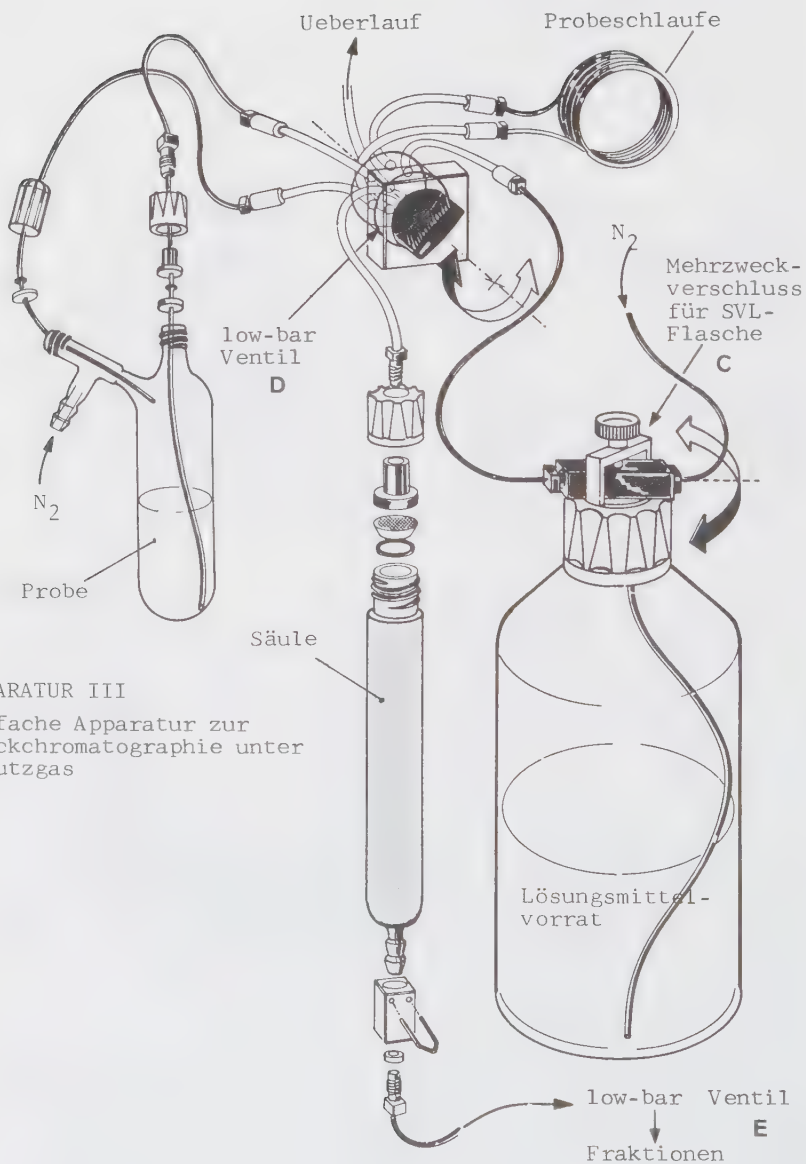
Olefin-eisencarbonyl Komplexe eignen sich für säulenchromatographische Reinigung, da sie sich durch grosse r_f - Werte auch schwach polaren Lösungsmitteln und leichte Identifikation infolge ihrer Farbe auszeichnen. Vorsicht ist nur bei der Wahl der Adsorbentien zu wahren: Tetracarbonyl(olefin)eisen Komplexe (sowie $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (3) zersetzen sich auf Aluminiumoxid (Alox). Dieser Umstand kann allerdings umgekehrt auch bei der Reinigung von Tricarbonyl(dien)eisen- Komplexen ausgenützt werden. Generell geeignet ist Kieselgel (SiO_2), vor allem beim Chromatographieren unter Druck.

Die in Apparatur III abgebildete Anordnung erlaubt Druck bis 2.5 bar (eine vorherige Prüfung der Vorratsflaschen mit Wasser auf 6 bar ist aus Sicherheitsgründen unerlässlich !)

Die zu chromatographierende Lösung wird mit Hilfe eines modifizierten, kommerziellen Ventils (Rheodyne Teflon valve) über eine Umwagschleife (ca. 2 ml) auf die Säule aufgetragen.

Als Verschluss des Säulenkopfes wird eine bereits in Apparatur I beschriebene Filterpackung verwendet. Der Uebergang am Säulende von der Glasolive auf den Teflonschlauchanschluss wird mit Hilfe eines einfachen Metallteils bewerkstelligt. Ein dazwischen gelegtes Teflonscheibchen wirkt als Dichtung und hält gleichzeitig den Teflonwattepfropfen fest, welcher das Ausfließen von Säulenmaterial verhindert.

Die Schlauchdurchführungen am SVL- Schlenkrohr, welches die zu chromatographierende Substanz enthält, sind bereits beschrieben worden. Lösungsmittel kann wiederum im Gegenstrom durch die Oeffnung des seitlichen Hahns zugegeben werden. Das Teflonküken wird durch einen zweiten Schlauch ersetzt (stellt den Druckausgleich nach dem Auftragen der Lösung auf die Umwagschleife her).

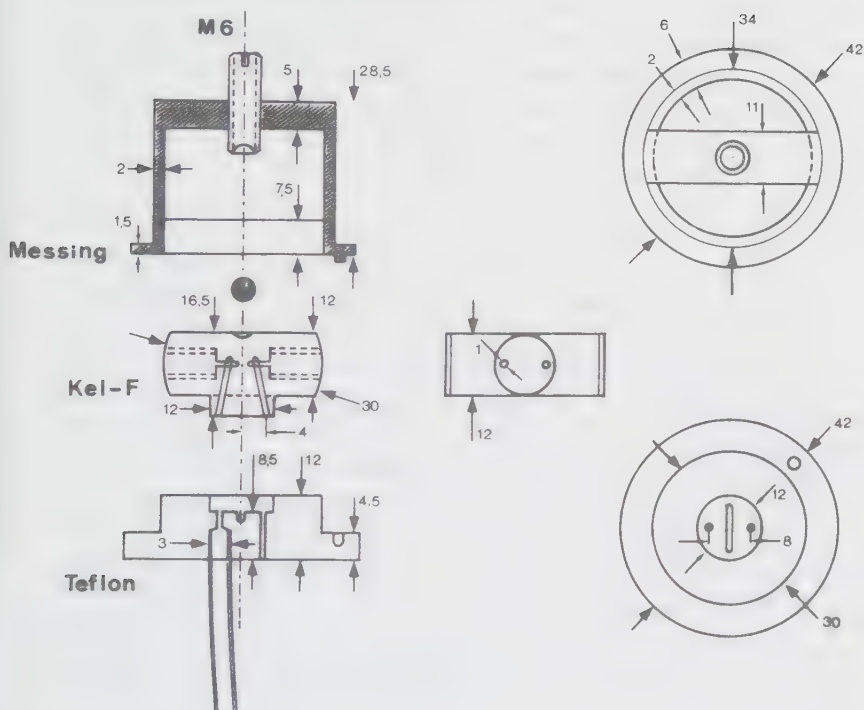


APPARATUR III

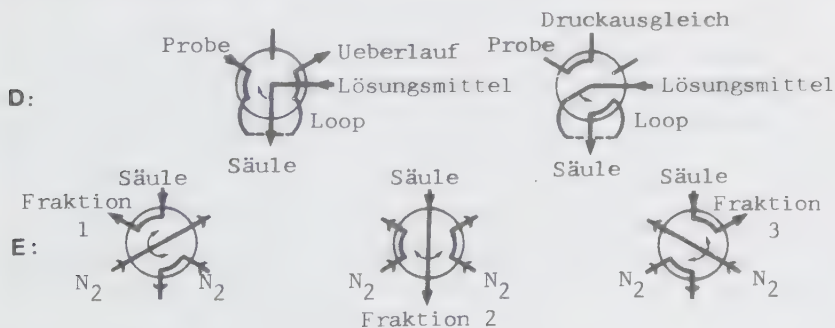
Einfache Apparatur zur
Druckchromatographie unter
Schutzgas

Technische Details :

Verschluss der Lösungsmittelflasche (C):



Modifizierte Low-bar- Ventile (D und E) (Rheodyne Teflon Rotary Valves Type 50):



6.3. Herstellung der Substanzen

Folgende Komplexe sind käuflich und wurden durch Chromatographie oder Umkondensieren gereinigt: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1) (Fluka); (Cyclobutadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (11), (Butadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (13), (Cyclohexadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (28) und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (49) (Strem chemicals USA); (Butadien) $_2\text{Fe}(\text{CO})$ (50) (Emser Werke).

Von anderer Seite zur Verfügung gestellt wurden: (Butadien)- $\text{Ru}(\text{CO})_3$ (23) (dipl. chem. S. Zobl, org. chem. Inst. Universität Zürich); (Allyl)- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{J}$ (15) und (6,6-Diphenylfulven)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (43) (Dr. A. Salzer, Anorg. chem. Inst. Universität Zürich); (Tetra(cyclopropyl)-butatrien)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (47) und [Triferrocenyl-cyclopropenyl] BF_4 (64) (Dr. R. Victor, Hebrew University, School of Pharmacy, Jerusalem); [Diferrocenylmethylum] BF_4 (67) (Prof. Dr. M. Cais, Department of Chemistry, Israel Institute of Technology, Haifa).

Nach entsprechenden Literaturziten wurden hergestellt:

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (3) [107], (Acrolein)- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (7) und (Zimtaldehyd)- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (10) [108], (Norbornadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (16) [109], (1,5-Cyclooctadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (17) [110], (Phenylbutenon)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (38) [111], (Cyclooctatetraen)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (42) [112], (Tropon)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (44) [113].

Erstmals oder auf anderen Wegen hergestellt wurden folgende Komplexe:

Enneacarbonyl-dieisen (2):

Obwohl käuflich (Fluka) und in der Literatur beschrieben [114] bietet die folgende Methode eine Alternative:

In ein 50 ml SVL- Schlenkrohr ¹⁾ werden etwa 10 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1) (Fluka) kondensiert und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das gebildete Kohlenmonoxid wird täglich über dem seitlichen Hahn vorsichtig abgeblasen. Nach 4 bis 14 Tagen (je nach Intensität der Einstrahlung) wird das nichtumgesetzte $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum in das nächste Schlenkrohr kondensiert und das zurückgebliebene $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ von den Glaswänden entfernt. Der Umsatz beträgt je nach Bestrahlungsdauer 60 - 90%, die Ausbeute ist quantitativ. Das so erhaltene Produkt zeichnet sich durch grosse Reinheit aus.

¹⁾ Vgl. vorangehenden Abschnitt, Seite 90.

(1,2- η^2 -Buten-3-on)tetracarbonyleisen (8)

2 ml (0.024 mol) Methylvinylketon (Fluka puriss.) und 7.25 g (0.02 mol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden in 50 ml Diethylether eine Stunde bei 310 K gerührt (geschlossener 100 ml Reaktionskolben). Die Reaktionslösung wurde filtriert, im Wasserstrahlvakuum eingengt und über Kieselgel mit Diethylether eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelb-oranges Öl zurück, Ausbeute 3.8 g (80%).

Identifikation:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (δ , ppm): 2.10 (3 H(C_4); s),
2.37 ($\text{H}_a(\text{C}_1)$; d x d, $^3J_{ac} = 11.5$ Hz, $^2J_{ab} = 1.5$ Hz)
2.89 ($\text{H}_b(\text{C}_1)$; d x d, $^3J_{bc} = 7.0$ Hz, $^2J_{ab} = 1.5$ Hz)
3.40 ($\text{H}_c(\text{C}_2)$; d x d, $^3J_{ac} = 11.5$ Hz, $^3J_{bc} = 7.0$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) (δ , ppm): 29.0 (C_4 ; q), 32.9 (C_1 ; t, $^1J_{\text{CH}} \hat{=} 161$ Hz),
53.3 (C_2 ; d, $^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz), 202.6 (C_3 ; s), 208.3 (3 CO)

Koordinationsverschiebungen 1) (δ , ppm):

C_1 : -95.9 C_2 : -84.4 C_3 : +4.6 C_4 : +2.8

Tricarbonyl(trimethylen-methan)eisen (12) [53]

1.25 g (0.01 mol) 2-Chlormethyl-3-chlorpropen (EGA, vor Gebrauch im Vakuum umkondensiert) und 3.92 g (0.02 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden in 70 ml Pentan in einer 250 ml Sovirelflasche 2) während 14 Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W, Pyrexfilter) bei 290 K bestrahlt. Die schwach gelbe Reaktionslösung wurde invers über Kieselgel in ein SVL-Schlenkrohr filtriert und das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Umkondensieren bei Raumtemperatur im Hochvakuum ($< 10^{-6}$ bar). Farbloses Öl, Ausbeute 1.55 g (80%).

Identifikation:

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) (δ , ppm): 54.3 (3 C_t ; t), 105.9 (C_c ; s),
211.4 (3 CO; s).

1) Vgl. Definition in Ref. [32].

2) Apparatur II, Seite 98.

Tricarbonyl(Cyclopentadien)eisen (27) [115]

1 g (0.015 mol) Cyclopentadien (hergestellt durch Flash-pyrolyse, 15 mbar/ 625 K, aus Dicyclopentadien, Fluka purum) und 2 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden in 70 ml Pentan in einer 250 ml Sovirelflasche (Apparatur II) während 4 Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W) bei 290 K bestrahlt. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde invers über Kieselgel filtriert, wobei eine braunrote Zone auf der Säule hängenblieb ($= [(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$) und der gesuchte Komplex als gelbe Lösung eluierte. Die weitere Reinigung durch Destillation (300 K, $< 10^{-5}$ bar) und nochmaliges Chromatographieren an Kieselgel erlaubte die Abtrennung von höheren Kohlenwasserstoffen und lieferte ein gelbes Öl, Ausbeute 1.5 g (48%), welches bei tieferen Temperaturen kristallisiert und bei ca. 270 K schmilzt.

Identifikation:

^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 45.3 (C_5 ; d x d), 54.1 ($\text{C}_{1,4}$; d), 85.5 ($\text{C}_{2,3}$; d), 212.3 (3 CO; s).

(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester)tricarbonyleisen (32) [116].

660 mg (0.01 mol) Cyclopentadien (vgl. oben) und 1420 mg (0.01 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Fluka purum) wurden bei 270 K in 10 ml Diethylether gelöst und während 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionslösung wurde ohne weitere Reinigung mit einer Spritze in einen 50 ml Reaktionskolben, welcher 4 g (0.011 mol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 20 ml Diethylether enthielt, unter N_2 transferriert und zwei Stunden bei 310 K gerührt. Nach Filtration in ein Schlenkrohr und Einengen im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand mit Diethylether an Kieselgel chromatographiert. Ein schwach gelber Vorlauf wurde weiter nicht untersucht. Die gelbe Hauptfraktion ergab nach Abziehen des Lösungsmittels 2.28 g (66%) orange Kristalle (Smp. 85°).

Identifikation:

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) (δ , ppm): 36.5 ($\text{C}_{2,3}$; s), 47.3 ($\text{C}_{5,6}$ *; d),
52.4 (OCH_3 ; q), 56.2 (C_2 ; t), 61.4 ($\text{C}_{1,4}$ *; d), 173.4 ($-\text{COO}-$; s)
211.1 (3 CO; s)

* vorläufige Zuordnung auf grund unterschiedlicher reduzierter
 $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ - Kopplungen.

(1,2,3,0- η^4 -Buten-3-on)tricarboneisen (36) [67]

2 ml (0.024 mol) Methylvinylketon (Fluka puriss.) und 4 ml
(0.03 mol) $\text{Fe}(\text{CO})$ wurden in 50 ml Benzol in einem geschlossenen
SVL- Schlenkrohr während 3 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe
(Philips HPK 125 W) bestrahlt. Die frisch filtrierte Reaktions-
lösung enthielt ein Gemisch aus (η^2 -Butenon)tetracarbonyleisen
(ca. 60%) und (η^4 -Butenon)tricarboneisen (ca. 40% nach IR).

Rückflussieren dieser Lösung in einem 100 ml Reaktionskolben
während 3 Stunden und anschliessende inverse Filtration über
Kieselgel ergab nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahl-
vakuum 2.5 g (49%) eines orangen Oels, welches noch etwa 5%
(^{13}C -NMR) (η^2 -Butenon)tetracarbonyleisen als Verunreinigung
enthielt. Eine kleine Probe wurde durch Chromatographie an Kie-
selgel mit Pentan/Methylenchlorid (1 : 1) aufgetrennt.

Identifikation:

IR: starke Banden bei 2074, 2011 und 1986 cm^{-1}

^1H -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 1.28 ($\text{H}_a(\text{C}_1)$; d, $^3\text{J}_{\text{ac}} = 6.4 \text{ Hz}$), 1.88
($\text{H}_b(\text{C}_1)$; d, $^3\text{J}_{\text{bc}} = 9.3 \text{ Hz}$), 5.34 ($\text{H}_c(\text{C}_2)$; d x d, $^3\text{J}_{\text{ac}} =$
6.4 Hz, $^3\text{J}_{\text{bc}} = 9.3 \text{ Hz}$), 2.20 (3H(C_4); s)

^{13}C -MNR (C_6D_6) (δ , ppm): 20.5 (C_4 ; q), 38.8 (C_1 ; d x d), 78.11
(C_2 ; d), 148.0 (C_3 ; s), 207.8 (3CO; breit).

[Dicarbonyl(1-methyl-2-acetyl-2-oxo-3-ferra-bicyclo[3.3.0]-octan-4-on)]₂ (19)

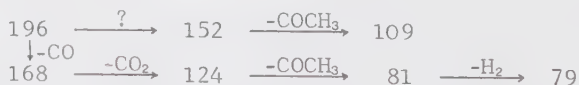
Wird die oben beschriebene, filtrierte Reaktionslösung (Bestrahlung von Methylvinyl-keton und Fe(CO)₅ in Benzol) nicht erhitzt, sondern bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank stehengelassen, so bilden sich langsam orange Kristalle. Diese langsame Reaktion kommt bei einem Umsatz von ca. 12% nach einer Woche zum Erliegen. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Die Löslichkeit ist in allen Lösungsmitteln gering, die höchste Konzentration wurde in Methylenchlorid erreicht (0.016 M).

Für die Strukturaufklärung durch Röntgendiffraktion (vgl. Seite 86) wurde die oben beschriebene Reaktion in Tetrahydrofuran statt Benzol ausgeführt, da die Kristallisation des Komplexes in diesem Lösungsmittel brauchbare Einkristalle liefert, während in Benzol mikrokristalline Konglomerate anfallen.

Elementaranalyse:

berechnet für (C₁₁H₁₂FeO₅): 47.17% C, 4.32% H, 19.94% Fe
 gefunden a): 47.71% C, 4.78% H, 21.68% Fe
 b): 46.81% C, 4.07% H (gravimetrisch).

Massenspektrum: FG = 560.13 (dimerer Komplex), M⁺ nicht beobachtet, wichtigste Fragmentierungen (m/e):



IR (in KBr): 2020, 1950, 1660 (alle stark), 1153 (mittel) cm⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂) (δ, ppm): 1.44 (3H; s), 1.4-2.5 (5H; m), 2.46 (3H; d, J = 0.4 Hz), 3.10 (1H; d x m, J = 10 Hz)

¹³C-NMR (δ, ppm)

(CD₂Cl₂): 223.1, 213.0, 84.2, 75.1, 58.3, 30.9, 27.6, 27.0, 24.4
 (CDCl₃): 222.2, - 83.8, 74.7, 57.8, 30.6, 27.1, 26.8, 23.9
 off.res. (s) (s) (s) (d) (d) (q) (dxd) (q) (dxd)

Tricarbonyl(1,2,3,0- η^4 -1,5-diphenyl-penta-1,4-dien-3-on)eisen
(37)

1,1 g (0.005 mol) Dibenzylidenacetone (Aldol-Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton) und 1.7 g (0.005 mol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden in 40 ml Diethylether 1 h bei 310 K gerührt. Anschliessend wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in Benzol gelöst. Das kaum verunreinigte Produkt wird durch Chromatographie an Kieselgel/Benzol gereinigt. Das Produkt (gelbe Kristalle) ist mässig löslich in Diethylether, im Gegensatz zu Benzol, wo sich der Komplex mit tieferer Farbe löst.

Identifikation:

a) Dibenzylidenacetone

^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 125.2 ($\text{C}_{2,4}$; d), 128.2 und 128.6 (Phenyl- $\text{C}_{2,2',3,3'}$; d), 130.3 (Phenyl- $\text{C}_{4,4'}$; d), 134.5 (Phenyl- $\text{C}_{1,1'}$; s), 143.1 ($\text{C}_{1,5}$; d), 188.7 (C_3 ; s).

b) Komplex

^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 63.1 (C_1 ; d), 79.7 (C_2 ; d), 122.8 (C_4 ; d), 127.3 (2 Phenyl-C; d), 128.0 (3 Phenyl-C; d), 129.1 (4 Phenyl-C; d), 129.4 (Phenyl-C; d), 135.7 (C_5 ; d) 135.8 und 137.4 (Phenyl- $\text{C}_{1,1'}$; s), 139.1 (C_3 ; s).

Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ (ppm):

Komplex	C_1	C_2	C_3	C_4
(37)	-80.0	-45.5	-49.6	-6.1
(36)	-90.4	-60.0	-50.4	-2.4

Tricarbonyl(1,2,3,4- η^4 -1,3-cycloheptadien)eisen (39)

942 mg (0.010 mol) Cycloheptadien (EGA, purum) und 4 g (0.011 mol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden in 50 ml Diethylether in einem Reaktionskolben 2 h auf 310 K erhitzt und anschliessend in ein Schlenkrohr filtriert und am Wasserstrahlvakuum eingengt.

Das Rohprodukt wurde durch sukzessive Chromatographie mit Pentan an Alox und Kieselgel gereinigt.

Ausbeute: 2.15 g (92%) gelbes Oel.

Auf den gesuchten Komplex (gelbe Zone) folgte jeweils eine zweite orange Zone, welche mit Methylenchlorid eluiert wurde und nach Abziehen des Lösungsmittels 150 mg rote Kristalle ergab, identifiziert als (Cycloheptatrien)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

Identifikation:

^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 24.0 (C_6 ; t), 28.1 ($\text{C}_{5,7}$; t), 59.6 ($\text{C}_{1,4}$; d), 87.9 ($\text{C}_{2,3}$; d), 212.0 (3 CO; s)

Koordinationsverschiebungen (δ , ppm):

$\text{C}_{1,4}$: -65.9 $\text{C}_{2,3}$: -45.3

Tricarbonyl(1,2,3,4- η^4 -cycloheptatrien)eisen (40) und
Hexacarbonyl(1,2,3,4,5,6- η^6 -cycloheptatrien)dieisen (46) [76]

1.0 g (0.011 mol) Cycloheptatrien (Fluka, techn.) und 3.9 g 0.01 mol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden in 40 ml Diethylether in einem Reaktionskolben 2 h auf 310 K erhitzt und anschliessend in ein SVL-Schlenkrohr filtriert und am Wasserstrahlvakuum eingeengt. Aus dem Rückstand wurde (40) mit 10 ml Pentan herausgelöst und über Kieselgel mit Pentan eluiert. Der schwach gelbe Vorlauf enthielt (Cycloheptadien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (39) (20 mg, 0.8%) und die unmittelbar darauf folgende Hauptfraktion 1.26 g (52%) (Cycloheptatrien)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (40).

Eine dritte Zone wurde anschliessend mit Methylenchlorid vollständig eluiert, mit dem Rückstand der Pentanextraktion vereinigt und nochmals an Kieselgel mit einem Pentan/Methylenchlorid-Gemisch (1 : 1) chromatographiert. Die orange Hauptfraktion enthielt nach Abziehen der Lösungsmittel rote Kristalle (46), welche noch durch Umkristallisation aus Pentan von einem nicht identifizierten roten Oel gereinigt werden mussten. Ausbeute an (46) 520 mg (28%).

Identifikation:

(40) ^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 30.8 (C_7 ; t), 56.4 (C_4 ; d), 60.6 (C_1 ; d), 88.2 (C_2 ; d), 93.4 (C_3 ; d), 125.5 und 128.5 ($\text{C}_{5,6}$; d), 211.6 (3 CO; s).

(46) ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) (δ , ppm): 36.0 (C_7 ; t), 64.7 und 75.5 (C_1 , bis C_6); d), 213.6 (3 CO; s)

IR (CD_2Cl_2): 2058, 2015, 1992, 1978, 1960 und 1935 cm^{-1} .

Tricarbonyl(1,2,3,4,5- η^5 -1,3-cycloheptadien-5-yl)eisen-trifluoracetat (45) wurde durch Lösen von (40) in Trifluoressigsäure bei 260 K hergestellt (tiefrote Lösung).

Tricarbonyl(1,2,7,8- η^4 -1,2-bisexomethylencyclohexa-3,5-dien)eisen (41) [117].

Zu 10 ml (0.074 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 100 mg Benzophenon, 10 ml Dioxan, 20 ml Tetrahydrofuran und 40 ml Diethylether in einem 250 ml Reaktionskolben wurden 2.95 g (0.128 mol) Natrium in kleinen Stückchen gegeben und die Mischung während 5 Stunden auf 325 K erhitzt. In die abgekühlte tiefrote Lösung wurden durch den seitlichen Hahn 6.12 g (0.03 mol) α, α' -Dichlor-o-xylol (Fluka purum), gelöst in 40 ml Ether, mit Hilfe einer Spritze eingetragen und das Gemisch 6 h auf 310 K erhitzt. Nach Zumischen von 100 ml Pentan liess man den gebildeten Schlamm absitzen und filtrierte die überstehende Lösung durch ein Filterpaket bestehend aus Watte, Seesand und Alox. Der zurückgebliebene Schlamm wurde durch den seitlichen Hahn nochmals mit 100 ml Pentan versetzt, um das Reaktionsprodukt vollständig auszuwaschen. Das Filtrat wurde am Wasserstrahlvakuum eingeengt und mit Pentan an Kieselgel vorgetrennt. Da bei der Reaktion auch $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ gebildet wird, verdeckt die intensiv grüne Farbe dieses Nebenproduktes den gesuchten gelben Komplex auf der Chromatographiesäule, (ungefähr gleiche r_f -Werte).

Bei einer zweiten Reinigung an Alox wird $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entfernt und das gelbe Eluat noch vollständig von einem farblosen Nebenprodukt (nicht identifiziert) durch eine nochmalige Elution über Kieselgel getrennt. Ausbeute 1.90 g (22%).

Identifikation:

^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 36.9 ($\text{C}_{7,8}$; d x d), 101.3 ($\text{C}_{1,2}$; s),
130.8 & 133.6 ($\text{C}_{3,4,5,6}$; d), 211.0 (3 CO; s).

Tricarbonyl(1-methyl-allyl)trichlorsilan-eisen (56)[84]

700 mg (0.005 mol) (Butadien)tricarbonyleisen (Strem Chemicals) und 1 ml (0.01 mol) Trichlorsilan (Fluka, purum) wurden in 40 ml Pentan in einem geschlossenen SVL-Schlenkrohr 10 Minuten mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W, Pyrex-filter) bestrahlt. Die nahezu farblose Reaktionslösung wurde durch Watte invers filtriert und am Wasserstrahlvakuum eingengt. Zurück blieben ein gelbes Öl (nichtumgesetztes Edukt) und gelbe Kristalle. Letztere lassen sich durch Umkristallisation aus Pentan vom überschüssigen Edukt befreien. Ausbeute an (56) 620 mg (44%) bei 50% Umsatz.

Identifikation:

^{13}C -NMR (C_6D_6) (δ , ppm): 19.0 (CH_3 ; q), 48.5 (C_3 ; d x d),
71.5 (C_1 ; d), 90.8 (C_2 ; d), 205 (3 CO; sehr breit).

7. Zusammenfassung

Für (Olefin)eisencarbonyl- Komplexe mit konjugierten Dienliganden wird ein neues Bindungsmodell vorgeschlagen, welches die bisher verwendete symmetrische, tetragonal-pyramidale Struktur als zeitlichen Mittelwert zweier chiraler, trigonal-bipyramidaler Grenzstrukturen erklärt.

Anhand einer systematischen Ordnung der (Olefin)eisencarbonyl-Komplexe wird gezeigt, dass diese Hypothese in Einklang steht mit der Struktur verwandter Komplexe.

Da die postulierte, asymmetrische Struktur bisher spektroskopisch nicht direkt nachgewiesen werden konnte, werden von vergleichbaren Verbindungen entsprechende Hinweise diskutiert. Einer weiteren Prüfung wird die Hypothese durch ihre Anwendung zur Erklärung spektroskopischer Daten unterzogen. Ein Schwerpunkt liegt hier auf (^{13}C , ^{57}Fe)-Kopplungsdaten und ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen.

Schliesslich findet das Modell Anwendung bei der mechanistischen Deutung von einigen Reaktionen an Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen: so wird die Friedel-Crafts Acylierung an komplexierten Dienen ausführlich diskutiert und für die photochemische Insertion sowie thermische Addition von reaktiven Alkenen eine einfache Erklärung durch Interpretation als elektrocyclische Reaktionen gefunden.

Für eine vollständige Deutung der Ligand-Ligand Dimerisierungen reicht das Modell noch nicht aus, wie am Beispiel eines Komplexes mit dem Heterodien-Liganden Methyl-vinylketon gezeigt wird.

Die Struktur des gebildeten Produktes musste durch eine Röntgendiffraktionsanalyse bestimmt werden, da sie mit spektroskopischen Methoden nicht vollständig ermittelt werden konnte. In einem separaten Abschnitt (Kapitel 5) werden deshalb diese Daten eingehend erläutert, zusammen mit Versuchen einer Stützung des erwähnten neuen Bindungsmodells durch "Extended Hückel"-Rechnungen, einigen ^{13}C -NMR-Daten und einer ausführlichen Diskussion der bisher praktisch unbekannten ^{57}Fe -Kernresonanzspektroskopie.

Eine Verbesserung der Arbeitstechnik unter Schutzgas wurde durch die Entwicklung einiger weniger, vielseitig einsetzbarer Teile erreicht. Die erzielten Vorteile gegenüber der klassischen Schlenkrohr- Technik sind eine flexiblere Handhabung und eine Verringerung der notwendigen Reinigungsarbeiten sowie des Bedarfs an Glaswaren durch die Möglichkeit, verschmutzte Teile (z.B. Filterplatten) selektiv austauschen zu können. Zudem lassen sich Arbeiten im Schutzgasgegenstrom (insbesondere Lösungsmittel- Transfers) auf ein Minimum reduzieren.

8. Literaturverzeichnis

- [1] A. Werner, Z. anorg. allg. Chem., 3 (1893) 267.
- [2] R. Pettit, Pure Appl. Chem., 17 (1968) 253.
- [3] F. Weiss, Quart. Rev., 24 (1970) 278.
- [4] E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Weinheim 1966, 397.
- [5] P.G. Perkins, I.C. Robertson & J.M. Scott, Theoret. Chim. Acta, 22 (1971) 299.
- [6] R. Noyori, S. Makino, T. Okita & Y. Hayakawa, J. Org. Chem., 40 (1975) 806, und dort enthaltene Zitate.
- [7] R.E. Graf & P. Lillya, J. Organometal. Chem., 166 (1979) 53.
- [8] H. Alper & J.T. Edward, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 411.
- [9] J. Ammeter, Antrittsvorlesung Universität Zürich, 1979.
- [10] J.-M. Savariault & J.-F. Labarre, Inorg. Chim. Acta, 19 (1976) L53.
- [11] a) H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar & P. von R. Schleyer, Tetrahedron, 35 (1979) 1969.
b) H. Schwarz, persönliche Mitteilung.
- [12] C.A. Tollman, Chem. Soc. Rev., 1 (1972) 337.
- [13] a) D.M.P. Mingos, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 20.
b) D.M.P. Mingos, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 26.
c) D.M.P. Mingos, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 31.
- [14] M. Poliakoff & J.J. Turner, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 2276.
- [15] H.D. Murdoch & E.A.C. Lucken, Helv. Chim. Acta, 47 (1964) 1517.
- [16] S.R. Weber & H.H. Brintzinger, J. Organometal. Chem., 127 (1977) 45.
- [17] IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Sect. D, Oxford 1979.
- [18] J. Bieri, unveröffentlichte Resultate.
- [19] M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, 18 (1951) C71.
- [20] J. Chatt & L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., (1953) 2939.
- [21] M.-M. Coutière, J. Demuynck & A. Veillard, Theoret. Chim. Acta, 27 (1972) 281.

- [22] I.H. Hillier & R.M. Canadine, Discuss. Faraday Soc., 47 (1969) 27.
- [23] J.H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J.C. Thibeault & R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 3686.
- [24] P.S. Bagus, U.I. Walgren & J. Almlof, J. Chem. Phys., 64 (1976) 2324.
- [25] J.A. Connor, L.M.R. Derrick M.B. Hall, I.H. Hillier, M.F. Guest, B.R. Higginson & D.R. Lloyd, Mol. Phys., 28 (1974) 1193.
- [26] M.B. Hall, I.H. Hillier, J.A. Connor, M.F. Guest & D.R. Lloyd, Mol. Phys., 30 (1975) 839.
- [27] T.A. Albright, P. Hofmann & R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 7546.
- [28] a) O.S. Mills & G. Robinson, J. Chem. Soc. Proceedings, (1960) 421.
b) O.S. Mills & G. Robinson, Acta Cryst., 16 (1963) 758.
- [29] M. Elian & R. Hoffmann, Inorg. Chem., 14 (1975) 1058.
- [30] D.M.P. Mingos, Adv. Organometal. Chem., 15 (1977) 1.
- [31] a) K. Wade, Chem. Brit., 11 (1975) 177.
b) K. Wade, Adv. Inorg. Chemistry and Radiochemistry, 18 (1976) 1.
- [32] K. Bachmann, Dissertation, Universität Zürich 1977.
- [33] F.A. Cotton, J.R. Kolb & B.R. Stults, Inorg. Chim. Acta, 15 (1975) 239.
- [34] F.A. Cotton & J.M. Troup, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3438.
- [35] J. Donohue & a. Caron, Acta Cryst., 17 (1964) 663.
- [36] K. Hoffmann & E. Weiss, J Organometal. Chem., 128 (1977) 399.
- [37] U. Behrens, J.Organometal. Chem., 107 (1976) 103.
- [38] J.H. Eekhof, H. Hogeveen, R.M. Kellogg & E.P. Schudde, J. Organometal. Chem., 105 (1976) C35.
- [39] A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, M.Yu. Antipin, Yu.T. Struchkov, Yu.A. Belousov, V.N. Babin & N.S. Kochetkova, J. Organometal. Chem., 137 (1977) 207.
- [40] B.M. Chisnall, M. Green, R.P. Hughes & A.J. Welch, J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 1899.

- [41] C. Pedone & A. Sirigu, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2614.
- [42] M.R. Churchill & J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2430.
- [43] A.D.U. Hardy & G.A. Sim, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2305.
- [44] A.N. Nesmeyanov, Yu.A. Ustynyak, I.I. Kritskaya & G.A. Shchembelov, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 395.
- [45] F.A. Cotton & J.M. Troup, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 81.
- [46] G.D. Andreetti, G. Bocelli & P. Sgarabotto, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 85.
- [47] H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl & M. Moll, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 255.
- [48] F.A. Cotton, A.J. Deeming, P.L. Josty, S.S. Ullah, A.J.P. Domingos, B.F.G. Johnson & J. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4624.
- [49] J.D. Edwards, J.A.K. Howard, S.A.R. Knox, V. Riera, F.G.A. Stone & P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 75.
- [50] a) J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bjerrum, M.L.H. Green, M. Is-haq, C.K. Prout & M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1309.
b) M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard & S.M. Morehouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4371.
- [51] a) I.W. Bassi & R. Scordamaglia, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 353.
b) C. Krüger & Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 250.
- [52] G. Huttner & V. Bejenke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 156.
- [53] K. Ehrlich & G.F. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2464.
- [54] a) M. Brookhart, T.H. Whitesides & J.M. Crockett, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1550.
b) M. Brookhart & D.L. Harris, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1540.
- [55] G.A. Olah, S.H. Yu & G. Liang, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2383.
- [56] S.D. Ittel, IX. Int. Conference on Organometal. Chem., (1979) B 52.

- [57] D.J. Cole-Hamilton & G. Wilkinson, *Nouveau J. Chim.*, 1 (1977) 141.
- [58] U. Bischofberger, geplante Dissertation, Universität Freiburg
- [59] C.G. Kreiter, S. Stüber & L. Wackerle, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) C49.
- [60] L. Kruczynski & J. Takats, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3140.
- [61] F.A. Van-Catledge, S.D. Ittel & J.P. Jesson, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) C25.
- [62] D. Bailey, A.D. Buckingham & A.J. Rest, *Mol. Phys.*, 26 (1973) 233.
- [63] E.S. Magyar & C.P. Lillya, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) 99.
- [64] F.A. Cotton & B.E. Hanson, *Israel J. Chem.*, 15 (1976/77) 165.
- [65] J.W. Faller & M.A. Adams, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) 71.
- [66] R.W. Fish, W.P. Giering, D. Marten & M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 101.
- [67] S. Sorriso & G. Cardici, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 107.
- [68] a) A. De Cian & R. Weiss, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 3264.
b) A. De Cian & R. Weiss, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 3273.
- [69] W.O. Siegl, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 321.
- [70] U. Vögeli, Dissertation, Universität Zürich 1978.
- [71] A.A. Koridze, H.M. Astachowa, P.W. Petrovskii & A.I. Luzenko, *Izv. (Dokt.) Akad. Nauk. SSSR*, 242 (1978) 242.
- [72] J.J. Guy, B.E. Reichert & G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 2504.
- [73] K. Bachmann & W. von Philipsborn, *Org. Magn. Res.*, 8 (1976) 648.
- [74] B.E. Mann, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1971) 1173.
- [75] P.S. Nielsen, R.S. Hansen & H.J. Jakobsen, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 145.
- [76] F.A. Cotton, B.G. De Boer & T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5069.
- [77] E.O. Greaves, G.R. Knox, P.L. Pauson, S. Toma, G.A. Sim & D.I. Woodhouse, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1974) 257.

- [78] J.D. Fitzpatrick, L. Watts, G.F. Emerson & R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 3254.
- [79] R.E. Graf & C.P. Lillya, J. Organometal. Chem., 122 (1976) 377.
- [80] a) B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle & G.L.P. Randall, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 456.
b) B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle & G.L.P. Randall, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2076.
- [81] R.C. Kerber & E.A. Koerner v. Gustorf, J. Organometal. Chem., 110 (1976) 345.
- [82] A. Bond, B. Lewis & M. Green, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 1109.
- [83] A. Bond & M. Green, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 763.
- [84] J.W. Connolly & C.D. Hoff, J. Organometal. Chem., 160 (1978) 467.
- [85] a) Z. Goldschmidt & Y. Bakal, Tetrahedron Lett., (1977) 955.
b) Z. Goldschmidt & Y. Bakal, Tetrahedron Lett., (1976) 1229.
- [86] M. Green, S. Heathcock & D.C. Wood, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1564.
- [87] A. Eisenstadt, J. Organometal. Chem., 113 (1976) 147.
- [88] H. Reihlen, A. Gruhl, G. v.Hessling & O. Pfrengle, Ann. Chem., 482 (1930) 161.
- [89] F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich & C. Krüger, J. Organometal. Chem., 118 (1976) 79.
- [90] a) E. Koerner v. Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer & F.-W. Grevels, Angew. Chem., 83 (1971) 249.
b) J. Buchkremer, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [91] J.M. Kelly, D.V. Bent, H. Hermann, D. Schulte-Frohlinde & E. Koerner v. Gustorf, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 259.
- [92] H. Basch, A. Viste & H.B. Gray, Theoret. Chim. Acta, 3 (1965) 458.
- [93] E. Clementi & F. Roetti, Atomic Data & Nuclear Data Tables, 14 (1974) 183.
- [94] J.W. Richardson, W.C. Nieuwport & R.R. Powell, J. Chem. Phys., 38 (1963) 796.

- [95] a) A. Schwenk, Z. Physik, 213 (1968) 482.
b) A. Schwenk, Physics Lett., 31A (1970) 513.
c) W. Sahm & A. Schwenk, Z. Naturforsch., 29A (1974) 1763.
d) A. Schwenk, J. Magn. Res., 5 (1971) 376.
- [96] A. Saika & C.P. Slichter, J. Chem. Phys., 22 (1954) 26.
- [97] R.K. Harris & B.E. Mann, NMR and the Periodic Table, London 1978, 255.
- [98] R.H. Herber, Progr. Inorg. Chem., 8 (1967) 1.
- [99] R.L. Collins & R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 2332.
- [100] B. Dickens & W.N. Liscomb, J. Chem. Phys., 37 (1962) 2084.
- [101] R.P. Dodge, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 5429.
- [102] A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, S.P. Gubin & E.I. Fedin, J. Organometal. Chem., 93 (1975) C26.
- [103] U. Behrens, J. Organometal. Chem., 182 (1979) 89.
- [104] a) R. Gleiter & R. Seeger, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 1217.
b) S. Lupan, M. Kapon, M. Cais & F.H. Herstein, Angew. Chem., 84 (1972) 1104.
- [105] A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty & J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2031.
- [106] G. Germain, P. Main & M.M. Woolfson, Acta Cryst., A27 (1971) 368.
- [107] W. McFarlane & G. Wilkinson, Inorg. Synth., 8, 181.
- [108] E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster & M.D. Murdoch, Helv. Chim. Acta, 46 (1963) 288.
- [109] R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 1266.
- [110] E. Koerner v. Gustorf & J.C. Hogan, Tetrahedron Lett., (1968) 3191.
- [111] A.J.P. Domingos, J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson & J. Lewis, Inorg. Synth., 16, 104.
- [112] W. McFarlane & G. Wilkinson, Inorg. Synth., 8, 184.
- [113] A. Eisenstadt, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 443.
- [114] E.H. Braye & W. Hübel, Inorg. Synth., 8, 178.
- [115] R.K. Kochhar & R. Pettit, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 272.
- [116] N.S. Nametkine, V.D. Tyurine, A.I. Nekhaev, V.I. Ivanov & F.S. Bayaouova, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 377.
- [117] W.R. Roth & J.D. Meier, Tetrahedron Lett., (1967) 2053.

Curriculum Vitae

Am 20. Februar 1950 wurde ich, Titus Andreas Jenny, in Arlesheim BL als Bürger von Wenslingen BL geboren. Von 1956 bis 1963 besuchte ich in Weinfelden die Primar- und Sekundarschule. 1963 trat ich in Zürich ins Literargymnasium Zürichberg ein, welches ich im Herbst 1969 mit einem Maturitätszeugnis Typus A verliess. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich für ein Chemiestudium. Im SS 75 legte ich die Diplomprüfung in organischer Chemie ab und begann anschliessend unter Leitung von Prof. W.v. Philipsborn mit der vorliegenden Arbeit.

Während meiner Studienzeit absolvierte ich auch die Ausbildung zum Mittelschullehrer im Fach Chemie und bekleidete in den Jahren 1975 bis 1980 eine Stelle als kantonaler Assistent am Organisch-chemischen Institut.

Im Laufe meiner Ausbildung besuchte ich Vorlesungen Kurse der folgenden Dozenten:

A. Dreiding, C.H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, A. Habich, H.J. Hediger, M. Hesse, H. Keller, H. Labhart, F. Laves, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, W.v. Philipsborn, H. Schmid, M. Viscontini, B.L. van der Waerden, G. Wagnière, F. Waldner, H. Werner und O. Woodtli.

